

GEOCHEMICKÝ ATLAS SLOVENSKA
ČASŤ I
PODZEMNÉ VODY
GEOCHEMICAL ATLAS OF SLOVAKIA
PART I
GROUNDWATER



Geologická služba Slovenskej republiky
1996

MINISTERSTVO ŽIVOTNÉHO PROSTREDIA SLOVENSKEJ REPUBLIKY
SEKCIA GEOLÓGIE A PRÍRODNÝCH ZDROJOV

MINISTRY OF ENVIRONMENT OF THE SLOVAK REPUBLIC
SECTION OF GEOLOGY AND NATURAL RESOURCES

GEOLOGICKÁ SLUŽBA SLOVENSKEJ REPUBLIKY
GEOLOGICAL SURVEY OF SLOVAK REPUBLIC

GEOCHEMICKÝ ATLAS SLOVENSKA
ČASŤ I

PODZEMNÉ VODY

GEOCHEMICAL ATLAS OF SLOVAKIA
PART I

GROUNDWATER

S. Rapant
K. Vrana
D. Bodiš

Bratislava 1996

GEOCHEMICKÝ ATLAS SLOVENSKA
Časť I: Podzemné vody
GEOCHEMICAL ATLAS OF SLOVAKIA
Part I: Groundwater

S. Rapant, K. Vrana, D. Bodiš

s / with

V. Doboš, V. Hanzel, J. Kordík, I. Slaninka, Z. Repčoková, I. Zvara

Vedecký redaktor / Scientific editor

K. Vrana

Recenzent / Reviewed by

T. Pačes

Preklad / Translation

L. Böhmer

Vydala / Issued by

Geologická služba Slovenskej republiky, Bratislava

DTP a pre-press

Esprit, spol. s r.o., Banská Štiavnica

Tlač / Printed by

SLOVSPOL Košice, a.s.

© Geologická služba Slovenskej republiky, 1996

ISBN 80-85314-67-3

Ochrana životného prostredia sa stala naliehavým celosvetovým problémom. Nie je to ináč ani na Slovensku, kde sa s hospodárskym vývojom v posledných desaťročiach postupne zhoršovalo životné prostredie. V niektorých slovenských regiónoch vznikli z tohto hľadiska až krízové situácie. Súčasná spoločnosť stojí preto pred úlohou komplexne riešiť problematiku ochrany životného prostredia, aby sa v čo najkratšom čase dosiahla ekologická rovnováha a aby sa pri predpokladanom dynamickom rozvoji ekonomiky racionálne využívali prírodné zdroje krajiny.

Nenahradiťnú úlohu pri riešení problémov životného prostredia plní geológia. Vyplýva to z toho, že prírodné prostredie ako subsystém životného prostredia je v rozhodujúcej miere determinované geologickým prostredím. Pritom prírodné prostredie tvorí hmotnú podstatu, rámec ostatných subsystémov životného prostredia, t. j. technických, ekonomických a sociálnych faktorov. Geologický výskum a prieskum svojimi výsledkami vždy, či už priamo alebo nepriamo, vplýval i na stav poznatkov o životnom prostredí na území Slovenska. Preto je nevyhnutné, aby sa na riešenie najaktuálnejších problémov ochrany a tvorby životného prostredia zamerlal ucelený geologický projekt, aby sa využili dosiaľ získané i nové poznatky o stave geologického prostredia a aby sa výsledky tohto úsilia predložili verejnosti v súbernej podobe a forme.

S týmto cieľom Geologický ústav Dionýza Štúra v Bratislave spolu s ďalšími geologickými a prírodovedne orientovanými inštitúciami predložili roku 1990 projekt *Výskum geologických faktorov životného prostredia*. Komplexnosť tohto projektu utvára podmienky, aby sa geologické poznatky mohli oveľa plnšie uplatniť pri ochrane životného prostredia na Slovensku. V rámci projektu sa uskutočnilo geochemické mapovanie nášho územia s cieľom zistiť distribúciu obsahov chemických prvkov v hlavných zložkách životného prostredia – v horninách, pôdach, riečnych sedimentoch, podzemných vodách, lesnej biomase – a zároveň regionálne charakterizovať rádioaktivitu na území Slovenskej republiky.

Predkladané dielo, zamerané na podzemnú vodu, je prvou časťou súbernej edície *Geochemický atlas Slovenska*, ktorú z poverenia Ministerstva životného prostredia Slovenskej republiky vydáva Geologická služba Slovenskej republiky. Ďalšie časti edície sú zamerané na lesnú biomasu, riečne sedimenty, pôdy, rádioaktivitu územia Slovenska a chemické zloženie hlavných horninových typov z celého územia Slovenskej republiky. Súborným dielom *Geochemický atlas Slovenska* slovenská geológia poskytuje nevyhnutné podklady objektívneho hodnotenia kvalitatívnych parametrov štátneho územia, a tým aj východiská racionálneho rozhodovania v oblasti ekologickej politiky Slovenskej republiky. Ministerstvo životného prostredia Slovenskej republiky, ktoré prostredníctvom svojej Sekcie geológie a prírodných zdrojov zabezpečuje pre túto politiku všetky nevyhnutné poznatky o geologickej stavbe, surovinách, vodách a ostatných geologických faktoroch prírodného prostredia, vydaním *Geochemického atlasu Slovenska* významne prispeje k objektívnemu posúdeniu stupňa znečistenia hlavných zložiek životného prostredia, čo má mimoriadny význam aj v kontexte zahraničných vzťahov Slovenskej republiky.

Chcem poďakovať riešiteľskému kolektívu Geologickej služby Slovenskej republiky i kooperujúcim organizáciám za kvalitnú prácu, ktorej vysoká odborná úroveň umožní Slovensku zaradiť sa medzi najvyspelejšie krajiny, pokiaľ ide o poznávanie geologického prostredia územia štátu. V mene ministerstva zároveň vyslovujem presvedčenie, že toto dielo sa v sfére ekológie a environmentalistiky plne využije na prospech občanov Slovenskej republiky. *Geochemický atlas Slovenska* je aj významným vkladom našej republiky k pripravovanému *Geochemickému atlasu Európy*, ktorý je jedným z cieľov *Medzinárodného geologického korelačného programu (IGCP) č. 360 Global Geochemical Baselines*, v širšom kontexte zameraného na poznanie geochemických a geochemicko-environmentálnych črt jednotlivých kontinentov Zeme.

The environmental protection has become an urgent global problem. This is very similar also in Slovakia, where in the last decades the environment subsequently deteriorated due to economic progress. From this point of view even critical situations in some Slovak regions originated. Therefore, the present-day society has to solve the task of environmental protection in a complex way, in order to reach the ecological equilibrium in the shortest possible time and in order to use the natural resources of the country reasonably, assuming dynamic evolution of the economy.

Geology has an irreplaceable function in the solution of environmental problems. It results from the fact, that the natural environment as an environmental subsystem is predominantly influenced by the geological environment. And the natural environment forms a basis, a framework of other environmental subsystems, that means technical, economic and social factors. Geological survey and exploration with their results have ever, directly or not, influenced also the state of the environmental information at the territory of Slovakia. Therefore it is necessary to focus a complex geological project on the solution of the most actual problems of the environmental control and protection, in order to use both, older and more recent information about the state of geological environment, and, in order to submit the results of this effort to the public in a complete shape and form.

Following this aim, in the year 1990, Dionýz Štúr Institute of Geology together with other geological and natural sciences oriented institutions, submitted the project *Research of the Geological Factors of the Environment*. The complexity of this project forms conditions for much better use of geological information in the environmental protection in Slovakia. As a part of the project, the geological mapping of our regions was performed, with the aim to determine the distribution of the chemical elements in the main environmental components – rocks, soil, stream sediments, ground waters, forest biomass – and simultaneously to characterise the radioactivity at the territory of Slovak Republic.

The submitted work, focused on groundwater, is the first part of the *Geochemical Atlas of Slovakia* summary edition, which was published by Geological Survey of Slovak Republic under the supervision of the national Ministry of the Environment. Next parts of the edition are focused on forest biomass, stream sediments, soils, radioactivity and main rock types at the territory of Slovak Republic. With the integrated work *Geochemical Atlas of Slovakia*, provide the Slovak geology necessary foundations for objective evaluation of qualitative parameters of the state territory, and by this way also the bases for reasonable decisions in the Slovak environmental policy. Section of Geology and Natural Resources under the Ministry of the Environment of the Slovak Republic provides all necessary information about the geological structure, raw materials, waters and other geologic environmental factors for the above policy. The publishing of the *Geochemical Atlas of Slovakia* will significantly contribute to the objective evaluation of the main environmental components contamination degree, which is extremely important also in the context of foreign relations of Slovak Republic.

I would like to thank the realisation team at the Geological Survey of Slovak Republic and the co-operating organisations for their excellent work. The high professional level of this work permits Slovakia to enter the group of most advanced countries, concerning the knowledge of geological environment of the state territory. In behalf of the Ministry I simultaneously express my persuasion, that this work will be utilized in the fields of ecology and environmentalism for the benefit of the citizens of Slovak republic. *Geochemical Atlas of Slovakia* is also an important contribution of our republic to the prepared *Geochemical Atlas of Europe*, one of the goals of the International Geological Correlation Program (IGCP) no. 360 *Global Geochemical Baselines*, within the more general context focused on getting the deeper knowledge of geochemical and geochemical-environmental features of particular continents of the World.

Jozef Zlocha

Jozef Zlocha

minister životného prostredia Slovenskej republiky
Minister of the Environment of the Slovak Republic

OBSAH

	PREDSLOV (autori)	7
1.	ÚVOD	9
2.	HISTÓRIA HYDROGEOCHEMICKÉHO VÝSKUMU NA SLOVENSKU	10
3.	METODIKA VÝSKUMU	12
3.1.	Odber vzoriek.....	12
3.2.	Chemické analýzy.....	13
3.3.	Zhromažďovanie údajov.....	14
3.4.	Prezentácia výsledkov a štatistické spracovanie údajov.....	15
4.	PRÍRODNÉ POMERY	16
4.1.	Klimatické podmienky.....	16
4.2.	Chemické zloženie zrážkových vôd.....	16
4.3.	Hydrologické pomery.....	21
4.4.	Hydrogeologické pomery.....	21
5.	DISTRIBÚCIA HODNÔT PRVKOV A ZLOŽIEK	26
	Celková mineralizácia.....	26
	Hodnoty pH.....	28
	Lítium (Li).....	30
	Sodík (Na).....	32
	Draslík (K).....	34
	Amónium (NH ₄).....	36
	Horčík (Mg).....	38
	Vápnik (Ca).....	40
	Stroncium (Sr).....	42
	Mangán (Mn).....	44
	Železo (Fe).....	46
	Fluoridy (F).....	48
	Chloridy (Cl).....	50
	Dusičnany (NO ₃).....	52
	Sírany (SO ₄).....	54
	Fosforečnany (PO ₄).....	56
	Hydrogénuhličitan (HCO ₃).....	58
	Antimón (Sb).....	60
	Arzén (As).....	62
	Bárium (Ba).....	64
	Hliník (Al).....	66
	Chróm (Cr).....	70
	Kadmium (Cd).....	72
	Meď (Cu).....	74
	Olovo (Pb).....	76
	Ortuť (Hg).....	78
	Selén (Se).....	80
	Zinok (Zn).....	82
	Oxid kremičitý (SiO ₂).....	84
	Tvrdosť vody (Ca + Mg mmol.l ⁻¹).....	86
	Agresívny CO ₂	88
	Chemická spotreba kyslíka (ChSK _{Mn}).....	90
6.	REGIONÁLNA HYDROGEOCHÉMIA	92
6.1.	Základné procesy tvorby chemického zloženia podzemných vôd.....	92
6.1.1.	Prírodné faktory.....	92
6.1.2.	Antropogénne faktory.....	93
6.2.	Geochemická charakteristika podzemných vôd základných hydrogeologických celkov.....	96
7.	ZÁVER	124
	POĎAKOVANIE	125
	LITERATÚRA	126

CONTENTS

	FOREWORD (authors)	7
1.	INTRODUCTION	9
2.	HISTORY OF HYDROGEOCHEMICAL RESEARCH IN SLOVAKIA	10
3.	RESEARCH METHODS	12
3.1.	Sampling.....	12
3.2.	Chemical Analyses.....	13
3.3.	Collecting Data.....	15
3.4.	Data Presentation and Statistical Data Processing.....	15
4.	NATURAL CONDITIONS	16
4.1.	Climatic Conditions.....	16
4.2.	Chemical Composition of Meteoric Waters.....	16
4.3.	Hydrologic Conditions.....	21
4.4.	Hydrogeologic Conditions.....	21
5.	ELEMENT AND COMPONENT DISTRIBUTION	26
	Total Dissolved Solids.....	26
	pH Values.....	28
	Lithium (Li).....	30
	Sodium (Na).....	32
	Potassium (K).....	34
	Ammonium (NH ₄).....	36
	Magnesium (Mg).....	38
	Calcium (Ca).....	40
	Strontium (Sr).....	42
	Manganese (Mn).....	44
	Iron (Fe).....	46
	Fluorides (F).....	48
	Chlorides (Cl).....	50
	Nitrates (NO ₃).....	52
	Sulphates (SO ₄).....	54
	Phosphates (PO ₄).....	56
	Bicarbonates (HCO ₃).....	58
	Antimony (Sb).....	60
	Arsenic (As).....	62
	Barium (Ba).....	64
	Aluminium (Al).....	66
	Chromium (Cr).....	70
	Cadmium (Cd).....	72
	Copper (Cu).....	74
	Lead (Pb).....	76
	Mercury (Hg).....	78
	Selenium (Se).....	80
	Zinc (Zn).....	82
	Silica (SiO ₂).....	84
	Water hardness (Ca + Mg mmol.l ⁻¹).....	86
	Aggressive CO ₂	88
	Chemical oxygen demand COD _{Mn}	90
6.	REGIONAL HYDROGEOCHEMISTRY	92
6.1.	Basic processes of the formation of groundwater chemistry.....	92
6.1.1.	Natural factors.....	92
6.1.2.	Anthropogenic factors.....	93
6.2.	Geochemical characteristics of groundwaters of major hydrogeologic units.....	96
7.	CONCLUSION	124
	ACKNOWLEDGEMENTS	125
	REFERENCES	126

Dnes sa už prakticky nepochybuje o tom, že väčšinu geologických poznatkov o zložení a stavbe vrchnej časti Zeme možno bezprostredne využiť aj v environmentálnych súvislostiach. Prírodné prostredie ako celok je totiž v rozhodujúcej miere determinované svojou geologickou zložkou. Preto dnes už existujú alebo sa práve dokončujú viaceré celosvetové prehľadné (synoptické) mapy (geologická, geofyzikálna, tektonická, metalogenetická a pod.), ktoré umožňujú globálny pohľad na stavbu Zeme, na procesy zásadným spôsobom ovplyvňujúce charakter zemského povrchu, teda aj životné prostredie.

V spomenutej sérii synoptických máp však chýbajú geochemické mapy, hoci geochemia ako geologická veda zaoberajúca sa chemickým zložením Zeme a jej geosféry patrí dnes medzi najprogressívnejšie geologické disciplíny (predovšetkým vo svojej aplikovanej podobe ako geochemia životného prostredia). Nedostatok reprezentatívnych geochemických poznatkov o vrchnej časti zemskej kôry limituje efektívne rozhodovanie v ekologickej politike na globálnej aj regionálnej úrovni. Preto sa kompilácia regionálnych i globálnych geologických máp stala nevyhnutnosťou.

Organizácia UNESCO roku 1988 schválila Medzinárodnou úniou geologických vied IUGS navrhnutý Medzinárodný geologický korelačný program (IGCP) č. 259, zameraný na problematiku geochemického mapovania (*International geochemical mapping*; (9)). Jeho cieľom je vytvoriť organizačné i metodické predpoklady systematickej prípravy geochemických máp kontinentov ako jedného z podkladov ťažiskového medzinárodného projektu riešenia globálnych zmien na Zemi (*The International Geosphere-Biosphere Programme on Global Change*, 1989). Všetky základné aspekty medzinárodného geochemického mapovania sú zhrnuté v osobitnej publikácii (11). Od roku 1992 pokračuje spracúvanie tejto problematiky v rámci nového IGCP č. 360 (*Global Geochemical Baseline*; 10). Geochemickým mapovaním v Európe, s cieľom pripraviť Geochemický atlas Európy sa zaoberá pracovná skupina v rámci združenia FOREGS (*Forum of European Geological Surveys*), ktorá pripravila aj najnovší prehľad o stave geochemických mapovacích prác v európskych krajinách (43).

Všetky spomínané medzinárodné programy a aktivity sú v zásade založené na národných programoch geochemického mapovania. Jedným z najkompletnejších tohto druhu je úloha *Geochemický atlas Slovenskej republiky*, ktorá bola od roku 1991 súčasťou širšie koncipovaného vedecko-technického projektu ZP-547-008 (1991–1995) *Výskum geologických faktorov životného prostredia* (60). Celý projekt koordinoval Geologický ústav Dionýza Štúra v Bratislave (od 1.1.1996 Geologická služba Slovenskej republiky) a na riešení sa zúčastňovalo desať ďalších geologických a ostatných prírodovedných inštitúcií. Základným cieľom projektu bolo zostaviť Geochemický atlas Slovenskej republiky v mierke 1 : 1 000 000 a asociatívne geochemicko-ekologické mapy územia v mierke 1 : 200 000.

Geochemické mapovanie bolo zamerané na riečne sedimenty, podzemné vody, pôdy, lesnú biomasu a prirodzenú rádioaktivitu územia. Geochemia hornín mala za hlavný cieľ zostavenie katalógu chemického zloženia hlavných litotypov z územia Slovenska. Toto zameranie podmienilo členenie projektu na samostatné subprojekty s relatívne autonómnou metodikou aj realizáciou. Úlohou koordinačného pracoviska bolo zladovať jednotlivé práce a výstupy, zabezpečiť jednak vydanie atlasu a geochemicko-ekologických máp, jednak koordináciu vo vzťahu k zahraničiu.

Z odborného hľadiska cieľom projektu bolo:

1. Mapovým zobrazením a textovými vysvetlivkami vyjadriť prirodzenú a antropogénne podmienenú distribúciu koncentrácie chemických prvkov a vybraných zložiek vrátane parametrov rádioaktivity v hlavných zložkách životného prostredia. Týmto spôsobom umožniť objektívne začlenenie nášho územia do medzinárodne pripravovaných mapových podkladov.
2. V regionálnom meradle poskytnúť informácie o súčasnom stave znečistenia jednotlivých zložiek životného prostredia na území Slovenska pre potreby ekologickej politiky a v záujme objektívneho rozhodovania v štátnej ekologickej politike. Geochemické mapy, textové vysvetlivky a databázové súbory budú slúžiť riadiacim a rozhodovacím orgánom v oblasti ekológie, ochrany prírodného prostredia, urbanistiky, vodného hospodárstva, poľnohospodárstva, hygieny a pod.

Z vedeckého hľadiska bolo cieľom projektu stanoviť distribúciu koncentrácií chemických prvkov vo vrchnej časti zemskej kôry na území Slovenska aj v kontexte medzinárodne pripravovaných mapových podkladov a vymedziť regionálne trendy a existenciu geochemických provincií charakterizovaných asociáciami prvkov, ktoré sú podmienené geotektonickým vývojom územia. Súhrn poznatkov z geochemického mapovania pozitívne ovplyvní poznanie geotektonickej stavby nášho územia.

Nowadays there is little doubt that most geological knowledge on the composition and structure of the Earth's upper layer can be used directly in environmental sciences. It results from the fact that natural environment as a whole is dominated by its geological component. That is why a number of worldwide (synoptic) maps (geological, geophysical, tectonic, metallogenic, etc.) exist or are being completed right now which give a global view of the Earth's structure as well as processes which essentially control the character of the Earth's surface including the environment in which we live. Nevertheless, the series of synoptic maps lacks geochemical maps, although geochemistry as a geological science dealing with the chemistry of the Earth and its geospheres now ranks among the most progressive geological disciplines (notably its applied branch environmental geochemistry). The lack of representative geochemical data on the Earth's crust upper layer limits effective decision-making in ecological policy on global as well as regional levels. Therefore it is extremely important to compile regional and global geological maps.

In 1988, the UNESCO approved the International Geologic Correlation Programme No. 259 on geochemical mapping (*International geochemical mapping*, (9)) proposed by the International Union of Geological Sciences. It is aimed at creating organizational and methodical preconditions to systematic compilation of geochemical maps of continents which in turn will be used in an international project of resolving global changes on Earth (*The International Geosphere-Biosphere Programme on Global Change*, 1989). All main aspects of international geochemical mapping are summarized in a special publication (11). Since 1992, this issue continues to be compiled as part of a new IGCP No. 360 (*Global Geochemical Baseline*, (10)). Geochemical mapping in Europe aimed at compiling the Geochemical Atlas of Europe is being performed by a working group within the FOREGS association (*Forum of European Geological Surveys*) which has also provided the latest review of geochemical mapping in European countries (43).

All above-mentioned international programmes and activities are essentially based on national geochemical-mapping programmes. The *Geochemical Atlas of the Slovak Republic* ranks among the most complete works of this kind. Since 1991 it was part of a more widely aimed scientific-technical project ZP-547-008 (1991–1995) *Research of Environmental Geological Factors* (60). The whole project was coordinated by the Dionýz Štúr Institute of Geology in Bratislava (Since January 1, 1996 the Geological Survey of Slovak Republic), but ten more geological and other natural-science institutions also participated in it. The project's main objective was to compile the Geochemical Atlas of the Slovak Republic at scale 1 : 1 000 000 and association geochemical-ecological maps of the territory at scale 1 : 200 000.

The geochemical mapping focused on stream sediments, groundwaters, soils, forest biomass and natural radioactivity of the territory. Rock geochemistry was aimed to the compilation of a catalogue of main lithotypes chemistry in the Slovak territory. These objectives resulted in the project's division into separate subprojects with fairly autonomous methodics and implementation. The coordination entirely coordinated individual works and outputs, secured the publishing of the Atlas and geochemic-ecological maps as well as coordination of foreign relationships.

Professional objectives of the project included:

1. Expressing natural and man-made distribution of concentration by chemical elements and selected components including radioactivity parameters in major constituents of the environment through maps and explanatory texts. This should allow to objectively incorporate Slovakia's territory into internationally compiled maps.
2. Providing regional information on the current state of contamination of respective components of the environment in Slovakia for the needs of ecological research as well as objective decision-making in state ecological policy. Geochemical maps, explanatory texts and database files will be used by directing and decision-making bodies in the field of ecology, natural-environment conservation, urbanism, water management, agriculture, hygiene, etc.

The scientific goal of the project was to determine the distribution of chemical element concentrations in the Earth's crust upper layer in Slovakia also in the context of internationally compiled maps and to outline regional trends and existence of geochemical provinces characterized by element associations resulting from the geotectonic history of the territory. Information yielded by the geochemical mapping will be a contribution to the knowledge of

Predkladané dielo predstavuje prvú časť série *Geochemický atlas Slovenska* a jeho predmetom sú podzemné vody. Postupne vyjdú ďalšie časti diela so zameraním na lesnú biomasu, horniny (katalóg chemických analýz), rádioaktivitu, pôdy a riečne sedimenty.

autori

Slovakia's geological structure. The submitted publication focused on groundwater is part I of the series *Geochemical Atlas of Slovakia*. Further parts dealing with forest biomass, rocks (catalogue of chemical analyses), radioactivity, soils and stream sediments will be published gradually.

authors

1. ÚVOD

Geochemické mapovanie podzemných vôd na území Slovenska bolo jednou z najvýznamnejších prác v rámci úlohy *Geochemický atlas Slovenska* v rokoch 1991–1995. Špecifikom tohto druhu regionálneho geochemického mapovania je mimoriadna komplikovanosť metodiky. Základným problémom je určenie tej časti hydrosféry, z ktorej sa majú pre regionálne geochemické mapovanie vybrať vzorky tak, aby sa dosiahli reprezentatívne a interpretovateľné výsledky. Hydrogeochemické mapovanie územia Slovenska sa zakladalo na skúmaní vzoriek podzemných vôd prvého zvodneného horizontu (pramene, studne, vrty) a jeho cieľom bolo podať obraz o regionálnej distribúcii ekologicky a vodohospodársky najvýznamnejších prvkov, zložiek a parametrov na kvantitatívnom základe. Pri výbere objektov sa bral ohľad na hydrogeologické pomery územia Slovenska. Zároveň sa však rešpektovala aj základná geochemická požiadavka, aby hustota odberu vzoriek zabezpečila požadovanú výpovednú hodnotu kompilovaných mapových podkladov. Projektovaná aj dosiahnutá hustota (1 vzorka na 3 km²) teda vyjadruje skutočne iba štatistickú hodnotu, reálne sa však dosiahla diferencovaná hustota v závislosti od významnosti hydrogeologických štruktúr a komplikovanosti geotektonických a hydrogeologických pomerov územia. Tak sa dosiahlo, že výsledky geochemického mapovania podzemných vôd možno interpretovať pre územie Slovenska ako celok, ale zároveň aj pre samostatné hydrogeologické celky. Aj pre ne sa totiž vytvorili množstvom a kvalitou údajov reprezentatívne databázy.

Grafická a interpretačná časť atlasu podáva obraz chemického zloženia podzemných vôd prvého zvodneného horizontu na území Slovenska za časovo ohraničený úsek – vzorky sa odoberali v rokoch 1991–1994. Výsledky regionálneho hydrogeochemického mapovania majú však všeobecnejšiu platnosť, pretože sa v nich berie do úvahy základná hydrogeologická diferencovanosť územia Slovenska, pričom sa hodnotí aj podiel primárnych a sekundárnych faktorov na tvorbe chemického zloženia podzemných vôd v regionálnom meradle. Získané hydrogeochemické údaje (databáza 16359 vzoriek podzemných vôd) budú však zároveň slúžiť v celoštátnom i regionálnom rozsahu ako východisko porovnání pri hodnotení zmien, ktoré nastanú v zmene kvality podzemných vôd v budúcnosti. Výsledky regionálneho geochemického mapovania podzemných vôd sa tak stanú významnou komplementárnou súčasťou informácií o stave kvality podzemných vôd na území Slovenska, ktoré sa opierajú o celoslovenský monitoring kvality podzemných vôd, realizovaný od roku 1982 Slovenským hydrometeorologickým ústavom v Bratislave.

Geochemické mapovanie podzemných vôd Slovenskej republiky metodikou i dosiahnutými výsledkami významne prispieva k realizácii programu medzinárodného geochemického mapovania v rámci Medzinárodného geologického korelačného programu (IGCP) č. 360 *Baseline Geochemical Mapping*.

1. INTRODUCTION

Geochemical mapping of Slovakia's groundwater was one of the most important tasks incorporated in the Geochemical Atlas Project in 1991–1995. This kind of regional geochemical mapping employs extremely complicated methods. Selecting the part of the hydrosphere to be sampled so that representative and interpretable results are obtained is an essential problem. Based on sampling groundwater of the first aquifer (springs, wells, drillholes), the hydrogeochemical mapping of the Slovak territory was aimed at illustrating the regional distribution of those elements, components and parameters which are most important from environmental and water-management points of view. Objects to be sampled were selected with respect to Slovakia's hydrogeologic conditions and were consulted with specialists in hydrogeology. The mapping also complied with another essential geochemical requirement – sampling density to ensure acceptable reliability of resulting maps. The projected and actual sampling density averages 1 sample per 3 km² but it varies from one area to another given the significance of its hydrogeologic structures and complexity of geologic-tectonic and hydrogeologic conditions. Consequently, the results of the groundwater geochemical mapping can be interpreted not only for the whole Slovak territory but also for separate hydrogeologic units whose databases are sufficiently representative as to the quality and quantity of data.

The graphic and interpretative part illustrates groundwater chemistry of the first aquifer in the Slovak territory at the time of sampling (1991–1994). However, the results of the regional hydrogeochemical mapping are valid more generally as they respect basic hydrogeologic variability of the Slovak territory and assess the role of primary and secondary factors in the formation of groundwater chemistry in a regional scale. Hydrogeochemical data obtained (16359 groundwater samples) will be used in both national and regional scales to compare changes in groundwater quality in the years ahead. Based on an all-Slovakia project of groundwater-quality monitoring carried out by the Slovak Institute of Hydrometeorology in Bratislava since 1982, the results of the regional geochemical mapping will become a complementary part of basic data on Slovakia's groundwater quality.

Techniques applied and results achieved by the geochemical mapping of Slovakia's groundwaters are a major contribution to an international geochemical mapping project incorporated in the IGCP project No. 360 *Baseline Geochemical Mapping*.

2. HISTÓRIA HYDROGEOCHEMICKÉHO VÝSKUMU NA SLOVENSKU

Rozvoj poznania hydrogeochemických pomerov územia Slovenska je úzko spätý s rozvojom slovenskej geológie a hydrogeológie.

Začiatok systematického základného i aplikovaného geologického výskumu územia Slovenska sa spája so založením Štátneho geologického ústavu v Bratislave (1940), ktorý v rokoch 1953–1995 existoval pod názvom Geologický ústav Dionýza Štúra (GÚDŠ). Vznik ústavu v podstate korešponduje sa začiatkom intenzívneho priemyselného a hospodárskeho rozvoja Slovenska, dôsledkom ktorého bolo zvyšovanie požiadaviek na množstvo a kvalitu vodárensky využiteľných zdrojov vody. Súbežne s tým sa však čoraz výraznejšie prejavovali aj problémy znečisťovania životného prostredia, osobitne povrchových a podzemných vôd. Z toho postupne vyplynuli dôležité úlohy pre hydrogeológiu, a preto sa už roku 1954 vytvorila v GÚDŠ pracovná skupinka hydrogeológov, z ktorej roku 1959 vzniklo samostatné oddelenie hydrogeológie. Požiadavky na hydrogeológiu však rástli takým tempom, že ich časom mohli spĺňať iba postupne vznikajúce ďalšie špecializované hydrogeologické pracoviská. Roku 1969 sa na GÚDŠ vytvorilo Oddelenie hydrogeochemie s úlohou zabezpečovať regionálny a metodický výskum hydrogeochemických pomerov Slovenska. Cieľom tohto výskumu bolo spočiatku najmä objasňovanie základných regionálnych zákonitostí tvorby chemického zloženia podzemných vôd. Postupne sa však zameriaval aj na riešenie problémov ochrany a racionálneho využívania zdrojov podzemných vôd.

Prvoradou úlohou GÚDŠ v rámci systematického hydrogeologického výskumu Slovenska bolo zabezpečiť vyhľadávanie zdrojov podzemných vôd. Spočiatku si zabezpečenie zdrojov vody na zásobovanie obyvateľstva vyžadovalo predovšetkým hydrogeologický prieskum regiónov s podmienkami na akumulovanie väčších zdrojov podzemných vôd vhodnej kvality, najmä kvartérne sedimenty a vápencovo-dolomitické komplexy mezozoika, na ktoré je viazaných takmer 75 % prognózných prírodných zdrojov podzemných vôd Slovenska (22, 23, 24, 30, 31, 32). Až potom sa hydrogeologický výskum rozširoval na regióny s geologickou stavbou menej vhodnou na akumulovanie podzemných vôd oblasti neovulkanitov, sedimentov paleogénu a neogénu, kryštalinikum (13, 14, 52, 62, 63). Táto postupnosť sa dodnes prejavuje v nerovnomernej hydrogeologickej preskúmanosti územia Slovenska.

V rámci regionálneho hydrogeologického výskumu súbežne prebiehal hydrogeochemický výskum. Tento výskum, zahŕňajúci terénne, laboratórne a interpretačné práce, významnou mierou prispel k poznaniu genézy chemického zloženia a kvalitatívnych vlastností podzemných vôd Slovenska a vo viacerých regiónoch umožnil objasnenie hydrogeologických pomerov v zložitých geotektonických podmienkach. Z metodického hľadiska bola základom klasifikácie a interpretácie chemického zloženia podzemných vôd Slovenska Gazdova klasifikácia chemických typov podzemných vôd (20).

Završením etapy regionálneho hydrogeochemického výskumu územia Slovenska do polovice sedemdesiatych rokov bolo vypracovanie *Genetickej klasifikácie podzemných vôd Západných Karpát* (21), v ktorej boli definované a objasnené procesy tvorby primárneho chemického zloženia podzemných vôd v systéme voda–hornina spolu s antropogénnymi faktormi.

Dôležitou etapou regionálneho hydrogeochemického výskumu Slovenska bola edícia *Máp chemizmu podzemných vôd* v mierke 1 : 200 000 (1971 až 1979) zostavovaná súbežne so základnými hydrogeologickými mapami z celého územia Slovenska (33). Na týchto mapách je farbou v ploche znázornený chemický typ, triedy mineralizácie a genetický typ podzemných vôd prvého zvodneného kolektora. Bodovo sú zachytené výskyty minerálnych a termálnych vôd, vody s anomálnym chemizmom (napr. banské vody resp. tektonický rozptyl hlbinných vôd v prvom zvodnenom horizonte). Symbolmi je znázornený výskyt vodohospodársky a hygienicky významných zložiek (Fe, Mn, agr. CO₂, toxické kovy) vrátane sekundárneho ovplyvnenia podzemných vôd (dusičnany, sírany, chloridy). Vertikálne kolónky ukazujú hĺbkové zmeny chemického zloženia podzemných vôd zistené vrtmi.

Od osemdesiatych rokov prebiehal hydrogeochemický výskum Slovenska buď v rámci hydrogeologického, alebo environmentálno-geochemického výskumu vo vybraných regiónoch s mapovými výstupmi v mierke 1 : 50 000 (34, 45, 47, 55, 62). Základom mapového znázornenia chemického zloženia podzemných vôd bolo spočiatku vyjadrenie kombinácií hlavných typomorfných iónov. V poslednom období najmä v nadväznosti na základný projekt environmentálneho zamerania *Výskum geologických faktorov životného prostredia Slovenskej republiky* (60) sa hlavný dôraz kladie na environmentálne charakteristiky (stupeň a pôvod kontaminácie prírodných vôd) a hlavnou znázorňovanou

2. HISTORY OF HYDROGEOCHEMICAL RESEARCH IN SLOVAKIA

The knowledge of Slovakia's hydrogeochemical conditions is closely associated with the development of Slovak geology and hydrogeology.

Systematic basic and applied geological research of the Slovak territory started in 1940 when the State Institute of Geology was established in Bratislava. It was renamed Dionýz Štúr Institute of Geology (GÚDŠ) in 1953 and existed as a separate institution until 1995. The establishment of the institute roughly coincides with the beginning of intensive development of Slovak industry and economy which resulted in the ever increasing consumption of water. At the same time, the problem of environment pollution, notably contamination of surface and ground waters, became more and more appalling. Resulting hydrogeological problems gave rise to a small team of hydrogeologists at the GÚDŠ in 1954 which was transformed into a separate hydrogeological department in 1959. However, the tasks of hydrogeology continued to grow so fast that specialized hydrogeologic units had to be set up. In 1969, the GÚDŠ established a hydrogeochemistry department aimed at regional and methodic research of Slovakia's hydrogeochemical conditions. Its initial objective was to clear up basic regional factors controlling groundwater chemistry. Later its activities focused on the protection and rational exploitation of groundwaters.

The GÚDŠ's prime task in the field of systematic hydrogeological research was prospecting for groundwater resources.

They were first sought in regions with suitable conditions for the accumulation of major high-quality groundwater sources, such as Quaternary sediments and Mesozoic limestone-dolomite complexes which account for nearly 75 % of Slovakia's prognostic natural groundwater resources (22, 23, 24, 30, 31, 32). Only later did hydrogeological investigations spread into regions with worse conditions for groundwater accumulations, such as Neogene volcanics, Paleogene and Neogene sediments and crystalline rocks (13, 14, 52, 62, 63). As a result, individual regions have been hydrogeologically explored to a different degree.

Regional hydrogeological investigations included hydrogeochemical research which in turn comprised field, laboratory and interpretative works. It significantly contributed to the knowledge of the genesis of groundwater-chemistry formation as well as qualitative properties of groundwaters in Slovakia, and in many regions it allowed to clear up hydrogeological conditions in a complicated geologic-tectonic setting.

From a methodic point of view, the classification and interpretation of groundwater chemistry were based on Gazda's classification of groundwater chemical types (20).

One stage of regional hydrogeochemical research of the Slovak territory was concluded in the mid-1970s by the compilation of the *Genetic Classification of West Carpathian Groundwaters* (21) in which processes controlling primary chemical composition of groundwaters in the water–rock system along with man-made factors were defined and explained.

Another major stage in the history of Slovakia's regional hydrogeochemical research was marked by the edition of *Maps of groundwater chemistry* at scale 1 : 200 000 (1971–1979) which were compiled alongside basic hydrogeologic maps covering the whole Slovak territory (33). These maps areally illustrate chemical type, mineralization classes and genetic type of groundwaters of the first aquifer. Points were used to mark occurrences of mineral and thermal waters as well as waters of anomalous chemistry (e.g. mine waters, tectonic dispersal of deep waters in the first aquifer). Symbols indicate occurrences of components significant from the points of view of water management and hygiene (Fe, Mn, agr. CO₂, toxic metals) including secondary contamination of groundwaters (nitrates, sulphates, chlorides). Vertical columns illustrate changes in groundwater chemistry at depth ascertained by drilling.

Since the 1980s, hydrogeochemical investigations in Slovakia were incorporated either in hydrogeologic or environmental-geochemical research in selected regions, resulting maps being at scale 1 : 50 000 (34, 45, 47, 55, 62). Groundwater chemistry was initially illustrated on the maps through a combination of principal typomorphic ions.

Recently, mainly in association with the basic environmental project entitled *Investigation of geological environmental factors of the Slovak Republic* (60), attention has been paid primarily to expressing environmental characteristics, degree and source of groundwater contamination, the chief

charakteristikou sú kvalitatívne vlastnosti podzemných, povrchových a zrážkových vôd (49).

Rozvoj regionálnych hydrogeochemických poznatkov podnietil aj práce špeciálneho hydrogeochemického charakteru. Medzi ne možno zaradiť napr. sledovanie kvality snehovej pokrývky, výpočty hmotových bilancií prostredníctvom modelových povodí, experimenty v systéme pôda–hornina–voda a hydrogeochemickú prospekciu. Pri objasňovaní genézy minerálnych vôd bola rozpracovaná i metodika využitia palinológie v hydrogeochémii (2, 3, 6, 7, 18, 46, 47, 48, 55, 57, 59).

Všetky regionálne poznatky o hydrogeochémii územia Slovenska sú však zároveň výsledkom kompilácie údajov získaných pri hydrogeologickom prieskume zdrojov podzemných vôd, ktorý v rámci geologického prieskumu zabezpečoval hlavne IGHP, š. p. Žilina, z ktorého sa neskôr vyčlenili INGENEO, a. s. Žilina, GEOCONSULT, a. s. Košice a GEOS, a. s. Bratislava (4, 8, 19, 44, 51). Ďalšie hydrogeochemické informácie poskytujú detailné hydrologické a hydrogeologické štúdie vodohospodárskych organizácií, najmä Výskumného ústavu vodného hospodárstva (VÚVH) v Bratislave. VÚVH zostavil v rokoch 1981–1984 mapy kvalitatívnych a technologických vlastností podzemných a povrchových vôd Slovenska (40), ktoré však nepodávajú kvantitatívne geochemické charakteristiky podzemných vôd, ale primárne sa orientujú na ich vodohospodárske a úpravnicke vlastnosti. Významným zdrojom hydrogeochemických informácií sú aj aktivity Slovenského hydrometeorologického ústavu (SHMÚ) v Bratislave. Monitoring kvality podzemných vôd, ktorý tento ústav systematicky vykonáva od roku 1982, je zdrojom regionálne významných hydrogeochemických poznatkov a zachytáva aj zmeny kvality podzemných vôd v čase. Roku 1994 SHMÚ koordinoval spracovanie *Generelu ochrany a racionálneho využívania podzemných vôd*, z ktorého možno čerpať ďalšie informácie o chemickom zložení podzemných vôd na území Slovenskej republiky.

illustrated characteristics being qualitative properties of ground, surface and meteoric waters (49).

The ever increasing knowledge of regional hydrogeochemistry gave rise to works of thematic and special hydrogeochemical character, such as monitoring of snow-pack quality, calculations of massbalance through model drainage basins, experiments in the soil–rock–water system, hydrogeochemical prospecting and palynology which was employed in hydrogeochemistry to clear up groundwater origin (2, 3, 6, 7, 18, 46, 47, 48, 55, 57, 59).

All regional hydrogeochemical data from the Slovak territory partly resulted from hydrogeological exploration of groundwater sources carried out mostly by IGHP, š. p. Žilina and its successors INGENEO, a. s. Žilina, GEOCONSULT, a. s. Košice and GEOS, a. s. Bratislava (4, 8, 19, 44, 51). Further hydrogeochemical information was provided by detailed hydrologic and hydrogeologic studies by water-management organizations, notably Water Research Institute (VÚVH) in Bratislava. Between 1981 and 1984, VÚVH compiled maps of qualitative and technological properties of Slovakia's ground and surface waters (40) which, however, illustrate only water-management and water-treatment properties and give no quantitative geochemical characteristics of groundwaters. Another major source of hydrogeochemical information is Slovak Institute of Hydrometeorology (SHMÚ) in Bratislava. Particularly valuable is groundwater-quality monitoring which has been carried out systematically since 1982 and yields regionally significant data of hydrogeochemical character which make it possible to assess the evolution of groundwater quality in time. In 1994, SHMÚ coordinated the compilation of the *General rules of groundwater protection and rational exploitation* which supplied further important information on groundwater chemistry in the Slovak territory.

3. METODIKA VÝSKUMU

3.1. Odber vzoriek

Geochemické mapovanie býva založené na odbere vzoriek z rôznych prírodných prostredí a ich analýze, a to vôd (podzemných, povrchových, zrážkových), sedimentov (riečnych, jazerných, záplavových), pôd, hornín, vegetácie a pod. Pri rozsiahlych regionálnych geochemicko-environmentálnych mapovacích prácach je nevyhnutné zabezpečiť, aby sa odber vzoriek zo zvoleného média vykonával v rovnakých podmienkach (ten istý horizont a profil, zhodné prístrojové vybavenie, rovnaké klimatické pomery a pod.). Pri odbere vzoriek vôd pre potreby geochemického atlasu podzemných vôd Slovenskej republiky sa rešpektovali tri základné kritériá:

1. Vzorka sa odberala z prvého zvodneného horizontu.
2. Štatistická hustota odberu bola 1 vzorka na 3 km².
3. Odber vzoriek sa vykonával v širšom letnom období, pri priemerných hladinách podzemných vôd a v ustálených klimatických podmienkach.

Vzorky podzemných vôd – ich celkový počet bol 16359 – sa odberali v čase od mája do októbra v rokoch 1991–1994. V závislosti od charakteru prírodných podmienok Slovenska sa odberali z prameňov (8857), vrtov (1537), štôlní (51), studní (5716) a drenáží (198). V horských oblastiach, kde je dosť prírodných výverov podzemných vôd, sa vzorky brali z prameňov, v nížinných oblastiach prevažne zo studní a vrtov. Pri výbere odberových bodov sa využíval národný register prameňov a ďalších zdrojov podzemných vôd (vrtov a studní) Slovenského hydrometeorologického ústavu, hydrogeologická dokumentácia zdrojov podzemných vôd z výskumných a prieskumných prác Geologického ústavu Dionýza Štúra a vodohospodárskych organizácií Slovenska.

Priamo pri odbere vzorky vody sa merala teplota vody, pH, obsah rozpusteného kyslíka, vodivosť (prepočítaná na 25 °C) a výdatnosť, stanovovala sa KNK_{4,5} (acidita) a ZNK_{8,3} (alkalita), vykonávala sa membránová filtrácia na analýzu stopových prvkov a vzorky sa chemicky stabilizovali. Na meranie pH, vodivosti, obsahu rozpusteného kyslíka a teploty vody sa používali prístroje WTW, a to LF 92, LF 95, pH 91, pH 192, OXI 96 a OXI 191.

Membránová filtrácia sa vykonávala pomocou polysulfónového vákuového filtračného zariadenia NALGENE (vyrobené v USA) cez nitrocelulóзовé membránové filtre zn. SYNPOR (vyrobené v Českej republike) s rozmerom pórov 0,45 µm. Celý proces filtrácie sa pred začatím terénnych prác testoval v laboratórnych podmienkach z hľadiska možných strát obsahu prvkov pri filtrácii, a to či už procesmi sorpcie na stenách filtračnej nádoby, alebo zachytávaním na membránovom filtri. Testy ukázali, že obsah prvkov sa absorpciou na povrchu filtračného zariadenia neznižuje. Pri priamej filtrácii cez nitrocelulóзовé filtre nastávali v prípade pravých roztokov straty obsahu kovových prvkov od 5 % do 20 %. Po premytí filtra pred filtráciou destilovanou vodou strata koncentrácií kovových prvkov ani v jednom prípade neprekročila 5 %. Preto sa v praxi membránové filtre pred filtráciou vzoriek vôd premývali prefiltrovaním 0,5 l destilovanej vody.

Obsah voľného CO₂ (KNK_{4,5}) a hydrogénuhlícitanov (ZNK_{8,3}) bol stanovený neutralizačnými titraciami pomocou jednomolárnych roztokov NaOH a HCl s použitím fenolftaleínu a metyloranže ako indikátorov.

Na laboratórnu analýzu vôd sa vzorky vody odberali do fliaš a chemicky stabilizovali takto:

1. Dvojlitrová fľaša (PVC) vody na stanovenie NH₄, F, NO₃, PO₄, SO₄, ChSK_{Mn}.
2. 0,25 l fľaša (PVC) prefiltrovanej vzorky vody, stabilizované 5 ml koncentrovanej HNO₃ na stanovenie Li, Na, K, Sr, Fe, Mn, Fe, Cu, Cd, Ba, Cr, Zn, Pb.
3. 0,25 l fľaša (PVC) prefiltrovanej vzorky vody, stabilizovanej 5 ml koncentrovanej HCl na stanovenie Mg, Ca, As, Se, Sb.
4. 0,1 l fľaša (PVC) vody na stanovenie Al, stabilizovanej 2 ml koncentrovanej HNO₃.
5. 0,25 l fľaša (PVC) vody s prídavkom 5 g mramorového prášku na stanovenie agresívneho CO₂ (Heyer).
6. 0,1 l sklenená fľaša vody stabilizovanej 2 ml K₂Cr₂O₇ a 7 ml koncentrovanej HNO₃ na stanovenie Hg.

Poznámka: Chemikálie použité na stabilizáciu boli p. a.; množstvo vzoriek vody umožňovalo každú analýzu zopakovať.

Každá odobratá vzorka podzemnej vody mala svoj vlastný záznamový list, v ktorom sa v troch základných sekciách zaznamenali všetky údaje o nej:

1. Lokalizačné údaje: – terénne číslo vzorky odvodené z čísla mapového listu (1 : 50000);

3. RESEARCH METHODS

3.1. Sampling

Geochemical mapping includes sampling and subsequent analysis of various natural environments: waters – ground, surficial, meteoric; sediments – fluvial, lacustrine, flood-plain; soils, rocks, vegetation, etc.

In extensive regional geochemical mapping, every effort should be made to ensure that the chosen medium is sampled under equivalent conditions, i.e. that the samples are collected from the same medium, from the same horizon or profile and under equal conditions so that collected samples are mutually comparable and different variability of sampled medium and sampling conditions do not cause heterogeneity of sampled material.

As regards water-sample collection, the Geochemical Atlas of Slovakia's Groundwater is based on the three following criteria:

1. The first aquifer was sampled,
2. Statistical sampling density was 1 sample per 3 km²,
3. Samples were collected in summer (broadly speaking), at medium groundwater levels and under stable climatic conditions.

A total of 16359 groundwater samples were collected in broader summer from May to October in 1991–1994. Given Slovakia's natural conditions, they were collected from springs (8857), drillholes (1537), adits (51), wells (5716) and dewatering systems (198). In mountain areas the samples were taken from abundant springs whereas in lowlands mostly from wells and drillholes. The sampling points were selected on the basis of data from the National register of springs and other groundwater sources (drillholes and wells) of the Slovak Institute of Hydrometeorology and from hydrogeological records of groundwater sources compiled during research and exploration works by Dionýz Štúr Institute of Geology and Slovak water management companies.

Characteristics measured during sample collection comprise: water temperature, pH, content of soluble oxygen, conductivity (adjusted to 25 °C) and discharge. Furthermore, acidity 4.5 and alkalinity 8.3 were determined, and membrane filtration to analyse trace elements and chemical stabilization of samples were carried out. pH, conductivity, soluble oxygen and water temperature were measured by German WTW instruments: LF 92, LF 95, pH 91, pH 192, OXI 96 and OXI 191.

The polysulphone vacuum filtration instrument NALGENE (USA) and nitrocellulose membrane filters SYNPOR (Czech Republic) with 0.45 µm pores were used in membrane filtration. Before the fieldwork started, the whole filtration process had been tested in laboratory conditions to reveal possible loss of elements during filtration either by sorption processes on the walls of filtration vessel or by interception on membrane filter. The experiments have proven that no elements are lost due to absorption on the surface of filtration equipment. 5–20 % of metallic-element contents were lost from true solutions during direct filtration through nitrocellulose filters. But if the filter was flushed by distilled water prior to filtration, the loss of metallic elements was always below 5 %. As a result, filtering of water samples was always preceded by flushing the membrane filters by 0.5 l of distilled water.

The contents of free CO₂ (alkalinity 4.5) and hydrogencarbonates (acidity 8.3) were determined by neutralization titration by one-molar NaOH and HCl solutions using phenolphthalein and metylorange indicators.

The amounts of waters collected for laboratory analyses and subsequent chemical stabilizations are as follows:

1. 2-liter PVC bottle to determine NH₄, F, NO₃, PO₄, SO₄ and COD_{Mn},
2. 0.25 l PVC bottle of filtered water sample, stabilized by 5 ml of concentrated HNO₃ to determine: Li, Na, K, Sr, Fe, Mn, Cu, Cd, Ba, Cr, Zn, Pb,
3. 0.25 l PVC bottle of filtered water sample, stabilized by 5 ml of concentrated HNO₃ to determine: Mg, Ca, As, Se, Sb,
4. 0.1 l PVC bottle stabilized by 2 ml of concentrated HNO₃ to determine Al,
5. 0.25 l PVC bottle plus 5g of marble powder to determine aggressive CO₂ (Heyer),
6. 0.1 glass bottle stabilized by 2 ml K₂Cr₂O₇ and 7 ml of concentrated HNO₃ to determine Hg.

Note: Chemicals used in the stabilization were p.a.; the amounts of water were sufficient to repeat each analysis.

Each collected groundwater sample had a separate record sheet giving the following information arranged in three basic sections:

- analytické číslo vzorky vzrastajúce od 1, podľa doručenia vzorky do laboratória;
 - názov pracoviska a meno pracovníka, ktorý odoberal vzorky vody.
2. Opisné údaje: – dátum odberu;
- klimatické podmienky odberu – číselný kód;
 - typ zdroja – prameň, vrt, štôlna, studňa, drenáž s bližším opisom zdroja (napr. typ prameňa, hĺbka vrtu a pod.);
 - charakter horninového prostredia na mieste odberu vzorky vody.
3. Výsledky terénnych meraní teploty vody, pH, vodivosti, obsahu rozpusteného O₂, obsahu voľného CO₂, obsahu hydrogénuhličitanov a výdatnosti.

3.2. Chemické analýzy

V rámci analýz vzoriek podzemných vôd sa analyzoval obsah 32 determinantov v hydrochemickom laboratóriu INGEO, a.s., Žilina. V jednotlivých mapách plošnej distribúcie prvkov sa pre každú determinantu uvádzajú výsledky získané jedinou analytickou metódou. Prehľad analytických techník, ktoré sa aplikovali pre jednotlivé determinanty, poskytuje tabuľka č. 1. V tejto tabuľke sa zároveň uvádzajú aj detekčné limity použitých metód, hodnoty intervalov spoľahlivosti výsledkov analýz zistené pri desaťnásobku detekčného limitu a špecifikácia prístrojovej techniky použitej na analýzu. Okrem determinantov uvedených v tab. č. 1 sa v laboratóriu niekoľko ráz stanovovali aj hodnoty pH a KNK_{8,3}, čo slúžilo na kontrolu stanovení v teréne. Obsah tália sa stanovoval len v prvých 2500 vzorkách vôd. Všetky výsledky boli pod detekčným limitom použitej analytickej techniky (0,001 mg.l⁻¹), a preto sa v ďalšej etape obsah tohto prvku prestal sledovať. V záujme správnosti analýz, na základe ekvivalentnej bilancie sumy kationov a aniónov a v závislosti od hodnôt celkovej mineralizácie (M) sa určili povolené percentá chýb analýz, po prekročení ktorých sa musela analýza opakovať. M < 50 mg.l⁻¹ – do 10 %, M 50–150 mg.l⁻¹ – do 5 %, M > 150 mg.l⁻¹ – do 3 %.

Relevantnosť získaných údajov zabezpečoval priebežne systém kontroly kvality analýz (*analytical quality assurance*, AQA), korešpondujúci s európskymi normami radu EN 45 000 a so zásadami správnej laboratórnej praxe (*good laboratory practice*). Systém AQA sa zakladá na výbere spoľahlivých metód, použití kalibrovaných analytických inštrumentácie a certifikovaných referenčných materiálov na kalibráciu analytických prístrojov, na internej kontrole formou regulačných diagramov, externej kontrole formou analýzy kontrolných vzoriek a na vonkajšom audite analytických postupov a systému internej kontroly kvality laboratória. Celý tento systém navrhla a organizovala nezávislá skupina analytikov.

Analytické metódy a kalibračné postupy použité v laboratóriu korešpondovali s medzinárodne uznávanými štandardmi. Metrologická nadväznosť kalibračných postupov sa zabezpečovala prostredníctvom certifikovaných referenčných materiálov CDN-SLRS-2, SRM 1643-C a CRM-398.

Regulačné diagramy tvoriace súčasť internej kontroly kvality laboratória podliehali pravidelnej kontrole externým auditom a v celom priebehu analytických prác sa prekročenie regulačnej medze vyskytlo len ojedinele. V takomto prípade ihneď nasledovala rekalibrácia metódy.

Externá kontrola kvality analýz vzoriek vôd pozostávala z medzilaboratórnych analýz vzoriek vôd, z analýz vzoriek s pridanými analytmi (*spiked samples*), z analýz certifikovaných referenčných materiálov a z analýz paralelných vzoriek. Vo všetkých prípadoch boli kontrolné vzorky so zmeneným kódom zamiešané medzi bežné analýzy vzorky.

Medzilaboratórne porovnanie zahŕňalo 11 parametrov, ktoré sa vyhodnocovali v 22 vzorkách. Najväčšie rozdiely sa vyskytovali pri stanovení filtrovaného a nefiltrovaného Al, kde však boli problematické aj výsledky referenčných pracovísk. Analýzy kódovaných certifikovaných referenčných materiálov v kontrolovanom laboratóriu vykázali zanedbateľné odchýlky vo výsledkoch, t. j. dosiahla sa veľmi dobrá zhoda výsledkov oboch analýz z hľadiska presnosti a správnosti.

Približne 6 % z celkového počtu odobratých vzoriek sa zadávalo na porovnanie ako paralelné vzorky. Pri ich analýzach sa kontrolná vzorka rozdelila na viacero častí (2–6 samostatných vzoriek), ktoré boli po prekódovaní zaradené medzi bežné vzorky. Ako porovnávacie kritérium pri ich vyhodnocovaní sa použil interval spoľahlivosti udávaný laboratóriom pre jednotlivé determinanty. Na základe paralelných analýz možno determinanty rozdeliť do štyroch skupín s takouto spoľahlivosťou meraní:

1. Location data:
 - field number of sample – derived from the number of map sheet (1 : 50 000),
 - analytical number of sample – starting with 1 and chronologically ordered as the samples arrived to the laboratory,
 - the name of the organization and the collector,
2. Descriptive data
 - date of collection,
 - weather conditions during collection – numerical code,
 - type of source – spring, drillhole, adit, well, dewatering system with a detailed source description (e.g. spring type, drillhole depth, etc.),
 - character of rock environment – site of water-sample collection.
3. Results of field measurements and determinations of temperature of water, pH, conductivity, soluble O₂, acidity, alkalinity and discharge.

3.2. Chemical Analyses

The groundwater samples were analysed for the contents of 32 variables (elements, anions, chemical oxygen consumption and aggressive CO₂) in a hydrochemical laboratory of INGEO Inc. Žilina. Each variable illustrated on a map of element areal distribution was determined by a single analytical method. A review of analytical techniques applied to individual variables is given in Tab. 1. The table also shows detection limits of techniques used, reliability intervals of analytical results at ten times the detection limit and description of analytical instruments used. Aside from variables given in Tab. 1, pH and alkalinity 8.3 values were also determined in the laboratory to check the field measurements. Tl was determined only in the first 2500 water samples because all determinations indicated contents below the detection limit of the method used (0.001 mg.l⁻¹). As regards the accuracy of the analyses, maximum permissible analytical errors were specified on the basis of equivalent balance of total cations and anions and with respect to T.D.S. If these maximum errors were exceeded, the analyses were repeated. The permissible errors in relation to T.D.S. are as follows:

T.D.S < 50 mg.l⁻¹ up to 10 %

T.D.S = 50–150 mg.l⁻¹ up to 5 %

T.D.S > 150 mg.l⁻¹ up to 3 %

The accuracy of analytical data was continuously assured by the system of analytical quality assurance (AQA) corresponding to European standards of the series EN 45 000 and to the principles of good laboratory practice. The AQA system was based upon:

- selection of reliable procedures,
- usage of calibrated analytical instruments,
- usage of certified reference materials for water calibration,
- internal checks through regulation diagrams,
- external checks through the analyses of check samples,
- external audit of analytical procedures and the system of internal analytical quality assurance.

The whole system of analytical quality assurance was designed and organized by an independent group of analysts.

The analytical methods and calibration procedures applied in the laboratory complied with international standards. Metrologic sequence of calibration procedures was assured by certified reference materials CDN-SLRS-2, SRM 1643-C and CRM-398. Regulation diagrams included in the internal analytical quality assurance system were regularly checked by external auditors, and regulation limits were exceeded only exceptionally throughout the project duration. In such cases, the method was immediately recalibrated. The external checks of analytical quality assurance comprised interlaboratory analyses of water samples, spiked samples, certified reference materials and parallel samples. The check samples with changed labels were always dispatched along with common samples.

The interlaboratory comparisons included 11 parameters which were assessed on 22 samples. The biggest differences occurred in the determination of filtered and unfiltered Al, but in this case the analyses of reference laboratories were unreliable. The analyses of coded certified reference materials checked by the INGEO laboratory revealed only negligible differences, i.e. the laboratory analyses of all analysed materials were accurate and precise. Accounting for about 6 % of all collected samples, parallel samples were analysed throughout the project duration.

By the analysis of a parallel sample, the sample was divided into several parts (2 to 6 separate samples) that were then relabelled and mixed among

1. skupina (spoľahlivosť meraní na úrovni do 10 %): lítium, vápnik, stroncium, mangán, amónium, fosforečnany, kyselina kremičitá, arzén, kadmium, selén, olovo, ortuť, antimón a filtrovaný hliník.
2. skupina (spoľahlivosť meraní na úrovni 10–20 %): sodík, draslík, horčík, chróm, sírany, hydrogénuhličitan, meď, bárium, dusičnany.
3. skupina (spoľahlivosť meraní na úrovni 20–50 %): fluoridy, chloridy, zinok.
4. skupina (spoľahlivosť meraní na úrovni >50 %): železo, chemická spotreba kyslíka, nefiltrovaný hliník.

other samples. A reliability interval specified by the laboratory for individual analyses was employed as a comparative criterion by the evaluation. On the basis of parallel analyses, the analysed materials fall into four groups:

Group 1: (measurement reliability below 10 %)

lithium, calcium, strontium, manganese, ammonium, phosphates, silica, arsenic, cadmium, selenium, lead, mercury, antimony and filtered aluminium

Group 2: (measurement reliability 10–20 %)

sodium, potassium, magnesium, chromium, sulphates, hydrogencarbonates, copper, barium, nitrates

PREHLAD METÓD, ICH DETEKČNÝCH LIMITOV, INTERVAL SPOĽAHLIVOSTI PRI KONCENTRÁCIÁCH DESAŤNÁSOKBU DETEKČNÝCH LIMITOV A ANALYTICKÝCH PRÍSTROJOV		TAB. 1 A REVIEW OF TECHNIQUES, THEIR DETECTION LIMITS, CONFIDENCE INTERVALS AT CONCENTRATIONS CLOSE TO TEN TIMES THEIR DETECTION LIMIT AND ANALYTICAL INSTRUMENTS USED		
Prvok, zložka Element, Compound	Detekčný limit (DL) / Detection limit (mg.l ⁻¹)	Interval spoľahlivosti / Confidence interval (mg.l ⁻¹)	Metóda Method	Špecifikácia prístroja Type of instrument
Na	0,1	±0,2	AAS – F	Varian 1200
K	0,1	±0,2	AAS – F	Varian 1200
Mg	1	±0,5	ICP – OES	Liberty 200, Varian
Ca	1	±0,75	ICP – OES	Liberty 200, Varian
SiO ₂	0,5	±0,55	SPFM	Spekol 11, Carl Zeiss
NH ₄	0,05	±0,02	SPFM	Spekol 11, Carl Zeiss
F	0,1	±0,015	ISE	pX, OP 208/1Radelkis
Cl	0,1	±0,3	T	pX, OP 208/1Radelkis
NO ₃	0,5	±0,4	ITHP	ZKI 02, Labeco
SO ₄	0,3	±0,5	ITHP	ZKI 02, Labeco
HCO ₃	0,1	±2,1	T	–
PO ₄	0,05	±0,01	SPFM	Spekol 11, Carl Zeiss
Fe	0,01	±0,01	ICP – OES	Liberty 200, Varian
Mn	0,005	±0,005	ICP – OES	Liberty 200, Varian
Cr	0,0005	±0,0006	AAS – ETA	4 100 ZL, Perkin Elmer
Pb	0,001	±0,001	AAS – ETA	4 100 ZL, Perkin Elmer
Cd	0,0005	±0,0004	AAS – ETA	Spectr AA 300 s GTA, Perkin Elmer
As	0,001	±0,0005	AAS – MHS	Spectr AA 300 s GTA, Varian
Se	0,001	±0,0006	AAS – MHS	Spectr AA 300 s GTA, Varian
Cu	0,0005	±0,0007	AAS – ETA	Spectr AA 300 s GTA, Varian
Al	0,01	±0,01	ICP – OES	Liberty 200, Varian
Zn	0,001	±0,002	AAS – F	Spectr AA 300 s GTA, Varian
Hg	0,0002	±0,0002	AAS – CV	Varian 1475B s VGA-76
Sb	0,0002	±0,0003	AAS – MHS	Spectr AA 300 s GTA, Varian
Ba	0,01	±0,005	ICP – OES	Liberty 200, Varian
Li	0,002	±0,002	ICP – OES	Liberty 200, Varian
Sr	0,01	±0,005	ICP – OES	Liberty 200, Varian
ChSK _{Mn} / COD _{Mn}	0,08	±0,1	T	–
agr. CO ₂ / aggr. CO ₂	2,2	±4,62	T	–

ICP – OES = optická emisná spektrofotometria – indukčne viazaná plazma
 AAS – F = plameňová atómová absorpčná spektrofotometria
 SPFM = spektrofotometria
 AAS – ETA = atómová absorpčná spektrofotometria – elektrotermická atomizácia
 ISE = ionselektívne elektródy
 AAS – CV = atómová absorpčná spektrofotometria – studená para
 ITPH = izotachoforéza
 AAS – MHS = atómová absorpčná spektrofotometria – metóda generovania hydridov
 T = acidobázické titrácie

ICP – OES = optical emission spectrophotometry – inductively coupled plasma
 AAS – F = flame atomic absorption spectrophotometry
 SPFM = spectrophotometry
 AAS – ETA = atomic absorption spectrophotometry – electrothermic atomization
 ISE = ionselective methods
 AAS – CV = atomic absorption spectrophotometry – cold vapour
 ITPH = isotachophoresis
 AAS – MHS = atomic absorption spectrophotometry – hydride-generation method
 T = acidobasic titrations

3.3. Zhromažďovanie údajov

Všetky údaje o vzorkách podzemných vôd (lokalizácia, výsledky terénnych meraní a analýzy vôd) sa uchovávali v databázovom programe dBASE IV. Správnosť všetkých údajov (vrátane vylúčenia možných chýb pri digitalizácii prvotných údajov pred definitívnym odsúhlasením databázy) bola

Group 3: (measurement reliability 20–50 %)

fluorides, chlorides, zinc

Group 4: (measurement reliability above 50 %)

iron, chemical oxygen consumption, unfiltered aluminium

podrobená dvojstupňovej kontrole viacerými nezávislými pracovníkmi. Každá chemická analýza vzorky vody sa konfrontovala s horninovým prostredím obehu podzemných vôd. Ku každej vzorke vody sa potom priradili topografické súradnice (x, y) odberových bodov, digitalizované z máp mierky 1 : 50000 v súradnicovom systéme JTSK.

3.4. Prezentácia výsledkov a štatistické spracovanie údajov

Na spracovanie geochemického atlasu podzemných vôd Slovenskej republiky sa použilo 16359 vzoriek vôd, čo pri 35 meraných a stanovených fyzikálnych a chemických parametroch predstavuje vyše 570000 individuálnych údajov. Práca s databázami sa realizovala na osobných počítačoch s použitím softwarových celkov MADAM-G – monoprvkové mapy, Excel, verzia 5.0 – základná štatistika a korelácie a Quatro Pro, verzia 5.0 – systemizačné diagramy. Údaje získané pri geochemickom výskume podzemných vôd Slovenskej republiky sú prezentované formou monoprvkových máp v mierke 1 : 1 000 000. Podľa dosiahnutých analytických výsledkov sa používali dva základné spôsoby grafického znázornenia, a to plošné farebné mapy (viac než 50 % analytických výsledkov nad detekčný limit) a bodové mapy (viac než 50 % analytických výsledkov pod detekčný limit). V prípade plošných máp, kde viac než 5 % analytických výsledkov nedosahovalo detekčný limit, sa miesta odberu vzoriek s obsahom prvku pod detekčný limit znázornili bodovou značkou. Pri konštrukcii máp a pri všetkých ďalších matematicko-štatistických výpočtoch sa obsahy prvkov pod detekčný limit konvenčne nahrádzali polovičnou hodnotou detekčného limitu.

Plošné mapy

Základným prvkom plošnej monoprvkovej mapy je štvorec so stranou 1 mm, čo reprezentuje plochu 1 km². Pre každý štvorec je počítaná príslušná hodnota obsahu prvku z primárnych analytických dát, z nepravidelnej odberovej siete (1 vzorka na 3 km²). Výpočet prebieha v dvoch krokoch. V prvom sa pre každý štvorec vyrátajú vážené priemery na základe inverzných vzdialeností (1/D²) od centra tohto štvorca k najbližším 20 vzorkám. V druhom kroku výpočtov sa obsahy v jednotlivých štvorcoch lokálne vyhladzujú metódou kľzavého priemeru, pričom do výpočtu vstupujú hodnoty deviatich susediacich štvorcov.

Na znázornenie rozpätia koncentrácie je použitá 15-stupňová farebná škála, od červenej po modrú. Začiatkový a posledný interval sú otvorené.

Intervaly hodnôt rozpätia jednotlivých tried sú nepravidelné a zadávané empiricky. Sú volené tak, aby vyjadrovali geochemické zákonitosti znázorňovaného prvku v daných prírodných podmienkach Slovenska pri rešpektovaní celkovej distribúcie prvku. Ako hraničné hodnoty niektorých intervalov sa použili aj najdôležitejšie normované hodnoty vyjadrovaného prvku z vodného hospodárstva a ekológie. Plošné mapy dopĺňajú frekvenčno-distribučné histogramy ukazujúce distribúciu vážených a vyhladených geochemických údajov v jednotlivých bunkách. Používa sa rovnaká farebná škála.

Bodové mapy

Veľkosť krúžku na bodových mapách vyjadruje koncentráciu vyjadrovaného prvku. Znázornené sú len obsahy prevyšujúce detekčný limit. Použitých je 5 alebo 6 intervalov koncentračného rozpätia jednotlivých tried. Spodný interval je uzavretý hodnotou detekčného limitu, horný interval je otvorený. Hranice tried sa volili takisto empiricky, s ohľadom na geochemické vlastnosti prvku, charakter jeho celkovej distribúcie a normatívmi platnými v oblasti vodného hospodárstva.

Základné štatistické spracovanie

Pre každý prvok sú z celého súboru (16359 vzoriek) vypočítané základné štatistické parametre z primárnych analytických údajov. Uvádza sa aritmetický priemer so štandardnou odchýlkou a pravdepodobnosťou pri hladine významnosti 95 %, medián, geometrický priemer, minimálna a maximálna hodnota 25-ho, 75-ho a 95-ho percentilu. Pri každom prvku sa uvádza detekčný limit a počet nameraných hodnôt pod detekčný limit. Distribúcia koncentrácie prvkov je udaná dvoma spôsobmi. V hornom histograme je vyjadrená v logaritmickej stupnici pri základe $\sqrt{2}$ (s výnimkou pH) s otvoreným posledným intervalom. V dolnom je v aritmetickej stupnici s intervalmi navrhnutými počítačom do 99,8-ho percentilu. V oboch histogramoch sú znázornené kumulatívne frekvenčné krivky.

3.3. Collecting Data

All data on groundwater samples – site, results of field measurements and analyses of waters were stored in the database programme dBASE IV. The accuracy of all data was checked by several independent workers in two stages. The checks included also elimination of possible errors caused during the recording of primary data. Each chemical analysis of a water sample was confronted with the rock environment of relevant groundwater circulation. Each sample was then given topographic coordinates x, y digitalized from sample points marked on topographic maps at scale 1 : 50000 in JTSK coordinate system.

3.4. Data Presentation and Statistical Data Processing

16359 water samples were used to compile the Geochemical Atlas of Slovakia's Groundwaters. 35 physical and chemical parameters were determined in each sample which gives a total of 0.57 million individual data. The data were processed and single-element maps were generated on personal computers PC–Pentium using software MADAM-G for single-element maps, Excel 5.0 for basic statistics and correlations, and Quatro Pro 5.0 for systemization diagrams. The data obtained during geochemical research of Slovakia's groundwaters are illustrated on single-element maps at scale 1 : 1 000 000. With regard to the obtained analytical results, two basic ways of graphic illustrations were used – colour areal maps (more than 50 % of analyses exceeded detection limit) and point maps (more than 50 % of analyses were below detection limit). On the areal maps where more than 5 % of analyses were below detection limit, sample sites where the content of the relevant element was below detection limit were marked by a point. By the compilation of maps and all other mathematic-statistical calculations, all element contents below detection limit were replaced by a half of the detection limit.

Areal Maps

Basic element of the areal single-element map is a 1 mm × 1 mm cell representing the area of 1 km². The content of relevant element in each cell was calculated from primary, irregularly distributed analytical data (1 sample per 3 km²). The calculation consisted of two steps. In the first one, weighted averages for each cell are calculated from inverse distances (1/D²) from the centre of the cell to the nearest 20 samples. In the second step, the contents in individual cells are locally smoothed by moving-average method from nine adjacent samples.

The concentrations were marked by 15 different colours ranging from red to blue. The first and last interval are open.

The intervals of individual colour classes are irregular and were determined empirically. They express geochemical characteristics of a given element in Slovakia's natural conditions with respect to the overall distribution of the element. The limits of some intervals correspond to the most important standard values of the investigated element in water management and ecology. The areal maps are accompanied by frequency-distribution histograms showing the distribution of weighted and smoothed geochemical data in individual cells in the same colour spectrum.

Point Maps

These maps express elemental concentrations by circles of different size. Only contents above detection limit are illustrated. 5 or 6 classes of elemental contents are distinguished. The lower limit equals detection limit and the upper one is open. The limits of individual classes were determined empirically with respect to the element's geochemical characteristics, overall distribution and contents in water-management standards.

Basic Statistical Processing

Basic statistical parameters for each element were calculated from primary analytical data on 16359 samples. The parameters include arithmetic mean with standard deviation and probability at importance level 95 %, median, geometric mean, minimum and maximum values as well as 25, 75 and 95 % importance levels. Detection limit for each element and the number of analyses below the detection limit are given as well. The distributions of elemental contents are illustrated in two ways. The upper histogram gives the contents in $\sqrt{2}$ logarithmic scale (except for pH) with an open last interval while the lower histogram uses arithmetic scale with computer-generated intervals up to 99.8 % importance level. Both histograms show cumulative frequency curves.

4. PRÍRODNÉ POMERY

Chemické zloženie podzemných vôd je hlavnou a rozhodujúcou mierou determinované prírodnými podmienkami obehu a výskytu podzemných vôd, tzv. primárnymi genetickými faktormi tvorby chemického zloženia podzemných vôd (21), ktoré určujú charakter, smer a intenzitu mineralizačných procesov. V prírodných podmienkach Slovenska sa ako najdôležitejšie primárne genetické faktory uplatňujú: geologická stavba a mineralogicko-petrografický charakter horninového prostredia, fyzikálno-chemické vlastnosti zdrojových vôd a hydrodynamické, termodynamické a oxidačno-redukčné podmienky ich obehu. Významná je ďalej morfológia terénu, charakter pôdneho pokryvu a vegetácie a životná činnosť mikroorganizmov. Pri hydrogeochemickom prieskume preto treba charakterizovať klimatické, hydrologické a hydrogeologické pomery skúmanej oblasti aj vlastnosti zrážkových vôd.

4.1. Klimatické podmienky

Poloha Slovenska v strednej Európe, veľká vertikálna členitosť a pretiahnutý tvar jeho územia východo-západným smerom podmieňujú relatívne veľkú pestrosť klimatických pomerov. Prechodné podnebie medzi oceánskym a kontinentálnym je zároveň charakteristické neprestajným striedaním vplyvu morí a pevniny, čo podmieňuje premenlivosť počasia.

Z hľadiska teplotných pomerov pribúda na Slovensku od západu na východ kontinentálny ráz chodu ročných teplôt. Najteplejším mesiacom je august a najchladnejším február. Najvyššie priemerné teploty vzduchu má Bratislava, kde priemerná ročná teplota v r. 1951–1980 dosahovala 10,5°C. Najnižšia priemerná ročná teplota vzduchu bola vo Vysokých Tatrách (Lomnický štít iba -3,9°C) (41).

Na tvorbu zásob podzemných vôd majú veľký význam zrážky, a to najmä vo forme snehu. Najvhodnejšie podmienky na dopĺňanie zásob podzemných vôd sú v zimnom a jarnom období. Voda infiltruje postupne pri topení snehu a menej sa uplatňuje jej povrchový odtok. O priamom dopĺňaní podzemných vôd infiltráciou z letných zrážok možno hovoriť iba vtedy, keď ide o dlhotrvajúce výdatné dažde, prípadne na území so špecifickými hydrogeologickými podmienkami (napr. krasové oblasti). Letné zrážky ovplyvňujú bilanciu vlhky a solí prevažne iba v pôdnej vrstve. Na zrážky sú najchudobnejšie nížiny (Záhorská, Podunajská, Východoslovenská) a kotliny. Pri 10-percentnej klimatickej zabezpečení tu za obdobie 1951 až 1980 dosiahli priemerné ročné úhrny zrážok 700–800 mm a pri 90-percentnej zabezpečení 400–500 mm. Najbohatšia na zrážky je vysokohorská oblasť Tatier, kde pri 10-percentnej zabezpečení prekračuje ročný zrážkový priemer 1600 mm a pri 90-percentnej zabezpečení 1000 mm (obr. 1 a 2). Najmenej zrážok je v zimných mesiacoch (február), najviac v letných mesiacoch (júl). Podľa celoročného úhrnu zrážok patrí Slovensko do oblasti s dostatočnou vlhkosťou. Časť zrážok v zimnom období spadne vo forme snehu s rôznou dĺžkou trvania snehovej pokrývky. Relatívne najdlhšie leží snehová pokrývka vo vysokých pohoriach, 80 aj 90 % roka (nad 1500 m nadmorskej výšky), najkratšie v Podunajskej a Záhorskej nížine (40–50 dní v roku) (28).

Dôležitým činiteľom formovania zásob podzemných vôd je výpar. Priemerné ročné úhrny evapotranspirácie dosahujú v Podunajskej a Východoslovenskej nížine 450–460 mm. V priemere najmenej ročné úhrny (pod 300 mm) pripadajú na najvyššie polohy Tatier, maximálne (nad 500 mm) sa vyskytujú v predhorách, kde tvoria 60–75 % priemerných ročných úhrnov zrážok. Rozloženie priemerných úhrnov evapotranspirácie za obdobie 1951–1980 je na obr. 3 (53).

4.2. Chemické zloženie zrážkových vôd

Východiskový stav celého systému tvorby chemického zloženia podzemných vôd predstavuje chemické zloženie atmosférických vôd. Atmosféru možno z energetického hľadiska látkovej premeny pokladať za otvorený systém, v ktorom je ustálená rovnováha geochemických cyklov prvkov a látok. Zdrojom týchto prírodných alebo antropogénnych látok môže byť rozpúšťanie vzdušných plynov prírodného pôvodu, aerosóly morského pôvodu, terigénny prach a produkty antropogénnej činnosti.

Z celkového hodnotenia klimatických a hydrologických pomerov Slovenska vyplýva, že veľký význam pre tvorbu zásob podzemných vôd majú zimné zrážky uložené na zemskom povrchu v podobe snehovej pokrývky, pretože v čase jarného topenia sú hlavným zdrojom dopĺňania zásob podzemných

4. NATURAL CONDITIONS

Groundwater chemistry is decisively controlled by the natural conditions of groundwater circulation and occurrence, i.e. by primary genetic factors of groundwater-chemistry formation (21) which determine the character, direction and intensity of mineralization processes. Major primary genetic factors under Slovakia's natural conditions comprise geologic structure, mineralogic-petrographic character of rock environment, physico-chemical characteristics of source waters, hydrodynamic, thermodynamic and oxidation-reduction conditions of water circulation. Other important factors are morphology of the area, soil and vegetation character, and microorganism activity. The Geochemical Atlas of Slovakia's Groundwaters gives a brief characteristics of climatic, hydrologic and hydrogeologic conditions as well as characteristics meteoric waters.

4.1. Climatic Conditions

Slovakia's location in Central Europe, its rugged morphology and shape elongated in east-west direction result in a fairly wide variety of climatic conditions. Slovakia's climate is transient between oceanic and continental one. As a result it is changeable, the effects of the continent alternating with those of the seas.

As to air temperatures, the territory's continental character increases from the west to the east. August is the hottest and February the coldest month. The highest average air temperatures occur in Bratislava where average annual temperature in 1951–1981 amounted to 10.5°C. The lowest average annual air temperature, a mere -3.9°C, is in the Vysoké Tatry (Mt. Lomnický štít) (41).

The recharge of groundwater reserves is controlled by precipitation, mainly snowfall. The best conditions to recharge groundwater reserves are in winter and spring. Water from melting snow seeps slowly into the ground, surface runoff being less important. Summer rainfall can recharge groundwater reserves only in case of long-lasting heavy rains or in areas with specific hydrogeologic conditions, such as karst. Otherwise, summer rainfall influences water and salt balance only in soil layer. The driest areas in Slovakia are lowlands (Záhorie, Danube, Eastern Slovakian) and basins which received only 700–800 mm/yr of precipitation at 10 % climatic probability and 400–500 mm/yr at 90 % probability between 1951 and 1980. The most abundant precipitation falls in the Tatry Mts. where it exceeds 1600 mm/yr at 10 % probability and 1000 mm/yr (Fig. 1 and 2) at 90 % probability. Winter is the driest season (February) and summer the wettest (July). Slovakia's annual precipitation is sufficient. The precipitation partly comes in the form of snowfall, the duration of snow cover being variable. In high mountains it remains over 80–90 days (in altitudes above 1500 m) while in the Danube and Záhorie Lowlands only 40–50 days (28).

The formation of groundwater reserves is significantly influenced by evaporation. Average annual evapotranspiration in the Danube and Eastern Slovakian Lowlands attains 450–460 mm. The lowest annual evapotranspiration (below 300 mm) occurs in the highest sections of the Tatry. The highest evapotranspirations (over 500 mm) occur on foothills where they account for 60–75 % of average annual precipitation. The distribution of annual evapotranspiration in 1951–1980 is in Fig. 3 (53).

4.2. Chemical Composition of Meteoric Waters

The initial state of the entire system of the formation of groundwater chemistry corresponds to the chemistry of meteoric waters. As regards the energy of material exchange, the atmosphere may be considered an open system with a constant balance of geochemical cycles, elements and matters. The sources of these either natural or man-made substances can generally be divided into:

1. Dissolution of atmospheric gases of natural origin,
2. aerosoles of marine origin,
3. terrigenous dust,
4. man-made products.

An overall evaluation of climatic and hydrologic conditions in Slovakia reveals that the formation of groundwater reserves is substantially influenced by winter precipitation deposited on the earth surface in the form of snow blanket which during spring melting is the main source to resupply groundwater reserves, particularly in mountainous areas. That is why we applied the results of 20-year-long monitoring of snow-cover quality to



Obr. 1
Priemerný úhrn zrážok v mm pri 10% klimatickej zabezpečení za obdobie 1951 – 1980

Fig. 1
Average total precipitation in mm at 10% climatic security between 1951 and 1980



Obr. 2
Priemerný úhrn zrážok v mm pri 90% klimatickej zabezpečení za obdobie 1951 – 1980

Fig. 2
Average total precipitation in mm at 90% climatic security between 1951 and 1980



Obr. 3
Priemerné hodnoty evapotranspirácie v mm za obdobie 1951 – 1980

Fig. 3
Average evapotranspiration values in mm between 1951 and 1980

vôd, najmä v horských oblastiach. Preto sa pri hodnotení chemického zloženia zrážkových vôd uplatňujú výsledky 20-ročného monitorovania kvality snehovej pokrývky. Reprodukovateľnosť týchto údajov sa v požadovanej miere zabezpečila porovnaním s hodnotami mokrej a suchej depozície za niekoľko zimných polrokov na požadovanej zrážkomernej stanici EMEP Chopok (2).

Chemické zloženie snehovej pokrývky na Slovensku, stanovené na základe výsledkov monitorovania nepravidelnej siete 44 odberových miest (1976 až 1995), je veľmi variabilné. Hodnota celkovej mineralizácie sa pohybuje od 3,9 mg.l⁻¹ do 162,8 mg.l⁻¹, pričom najnižšie hodnoty sú dokumentované v oblasti Vysokých Tatier, Nízkych Tatier a Veľkej Fatry. Najvyššie hodnoty mineralizácie sa viažu na nížinné oblasti a medzihorské depresie, kde sa sústreďuje priemysel a poľnohospodárske aktivity.

V našich geograficko-klimatických podmienkach variabilita chemického zloženia snehovej pokrývky odráža predovšetkým pôvod vzduchových hmôt, synoptickú situáciu, množstvo zrážok (v prípade snehovej pokrývky jej vodnú hodnotu), globálne, regionálne a lokálne znečistenie atmosféry, charakter suchého spad (morská, terestrická, antropogénna emisia), dĺžka trvania snehovej pokrývky a chod teplôt vzduchu.

Významné sú poznatky o acidite vody z roztopeného snehu, ktorá interaguje najskôr s vegetačným a pôdnym profilom a potom s horninovým prostredím, pričom sa jej chemické zloženie metamorfuje a nastávajú negatívne zmeny najmä v pôdnom profile (znižovanie obsahu bázických kationov a nutričov). Dôsledky týchto zmien postihujú vegetáciu. Takéto procesy sú aktuálne najmä v oblastiach budovaných granitoidnými horninami v Tatrách. Z tohto hľadiska je významný fakt, že takmer polovica vzoriek (46,9%) má hodnotu pH < 4,4 a viac ako 10% vzoriek hodnotu pH < 4,0. Na druhej strane sa vyskytujú prípady s pH v rozmedzí hodnôt 9–10, čo je zapríčinené alkalickými úletmi najmä v blízkosti cementárni a magnezitového priemyslu.

Predstavu o chemickom zložení snehovej pokrývky možno dokumentovať na hmotnostnom zastúpení hlavných kationov a aniónov (eq.l⁻¹):

Ca > NH₄ > Mg > Na > K (22 lokalít) SO₄ > Cl > NO₃ (22 lokalít)
 Ca > Mg > NH₄ > Na > K (9 lokalít) SO₄ = Cl > NO₃ (7 lokalít)
 Ca > NH₄ > Na > Mg > K (6 lokalít) Cl > SO₄ > NO₃ (4 lokalít)
 NH₄ > Ca > Na > Mg > K (6 lokalít) SO₄ > NO₃ > Cl (1 lokalita)
 Mg > NH₄ > Ca > Na > K (1 lokalita)

Na obr. 4a–d je schematicky vyjadrená distribúcia stredných hodnôt (mediánov), celkovej mineralizácie, dusičnanov a síranov pH z obdobia r. 1976 až 1995. Ostatné sledované zložky sú charakterizované základnými

assess meteoric-water chemistry. The reproducibility of these data was confirmed by a comparison with wet and dry depositions during several winter halfyears at the background precipitation-measurement station EMEP – Chopok which yielded similar results (2).

The results from an irregular monitoring grid composed of 44 sample sites suggest that the chemical composition of Slovakia's snow cover is highly variable. T.D.S. varies from 3.9 to 162.8 mg.l⁻¹, the lowest values being in the Vysoké Tatry, Nízke Tatry and Veľká Fatra Mts. The highest T.D.S. values occur in lowlands and intramontane depressions where industry and farming are concentrated.

In our geographic-climatic conditions, the variations in snow-blanket chemical composition reflect mainly:

1. Origin of air masses,
2. Synoptic situation,
3. Amount of precipitation (water content of snow blanket),
4. Global, regional and local air pollution,
5. Character of dry fallout (marine, terrestrial, man-made emissions),
6. Duration of snow blanket,
7. Air temperature pattern.

Valuable knowledge was gained on the acidity of water from melted snow which interacts with vegetation and soil and subsequently with rock environment. The water chemistry alters in the process and, as a result, adverse changes take place mainly in soil (contents of basic cations and nutrients fall) and later also in vegetation. These processes are particularly pronounced in areas underlain by granitoid rocks in the Tatry Mts. In this connection it is noteworthy that nearly a half of the samples (46.9%) has pH < 4.4 and more than 10% displays pH < 4.0. On the other hand, pH sometimes attains 9–10 due to alkaline emissions mostly from cement and magnesite plants which adversely affect the environment.

The snow-blanket chemistry is illustrated by the following weight composition of principal cations and anions (eq.l⁻¹):

Ca > NH₄ > Mg > Na > K (22 sites) SO₄ > Cl > NO₃ (22 sites)
 Ca > Mg > NH₄ > Na > K (9 sites) SO₄ = Cl > NO₃ (7 sites)
 Ca > NH₄ > Na > Mg > K (6 sites) Cl > SO₄ > NO₃ (4 sites)
 NH₄ > Ca > Na > Mg > K (6 sites) SO₄ > NO₃ > Cl (1 sites)
 Mg > NH₄ > Ca > Na > K (1 site)

Fig. 4a–d schematically shows the distribution of medians of T.D.S., nitrates, sulphates pH between 1976 and 1995. The other investigated components are characterized by basic statistical parameters in Tab. 2.

PRIEMERNÉ CHEMICKÉ ZLOŽENIE SNEHU NA ÚZEMÍ SLOVENSKA V R. 1976 – 1995 (POČET ANALÝZ 787)		TAB. 2 AVERAGE SNOW CHEMISTRY IN SLOVAKIA (1976 – 1995) (NUMBER OF ANALYSES – 787)				
Zložka Component	Priemer Average	Medián Median	Štandardná odchýlka Standard deviation	Minimum Minimum	Maximum Maximum	
MIN / TDS	17,07	12,82	14,26	3,90	162,78	
pH	4,88	4,60	0,93	3,70	9,42	
H	0,0360	0,0251	0,0348	0,0000	0,2630	
SiO ₂	0,74	0,58	0,68	0,02	7,45	
Na	0,37	0,19	1,19	0,01	28,09	
K	0,18	0,11	0,48	0,01	9,50	
Nh ₄	0,88	0,60	1,16	0,01	23,20	
Mg	0,34	0,21	0,44	0,01	4,54	
Ca	1,70	0,98	2,31	0,09	24,20	
Mn	0,037	0,014	0,098	0,001	1,496	
Fe	0,253	0,140	0,351	0,008	3,500	
Zn	0,0466	0,0230	0,1185	0,0022	2,8500	
Cu	0,0052	0,0029	0,0181	0,0002	0,3900	
Cl	2,33	1,44	2,83	0,10	45,20	
NO ₃	2,65	2,20	2,02	0,00	30,60	
SO ₄	5,21	4,10	4,68	0,41	78,63	

Poznámka: Všetky hodnoty sú udané v mg.l⁻¹

Note: All contents are in mg.l⁻¹

štatistickými parametrami v tab. 2. Maximálne obsahy síranov, foriem dusíka a chloridov sú zapríčinené v prevažnej miere emisiami SO_x, NO_x prípadne Cl. Pomerne veľký podiel na chemickom zložení snehu má tzv. morský sprej (Na a Cl) a terigénny materiál (najmä Ca, v našich podmienkach sú však najvyššie obsahy viazané na okolie cementárni a úpravni magnezitu, kde sa hodnoty pH pohybujú okolo 9,0). Maximálne obsahy Zn, Fe a Mn sú typické pre veľké mestské aglomerácie so sústredeným priemyslom.

4.3. Hydrologické pomery

Geologická stavba Slovenska a povrchová modelácia územia podmienili vznik certifikovanej riečnej siete. Spod ústrednej klenby Západných Karpát, ktoré zaberajú prevažnú časť Slovenska, vyteká na všetky strany prevažná väčšina významnejších riek.

Severnou časťou Slovenska sa ťahá rozvodie medzi úmoriami Baltského a Čierneho mora (tvorí časť hlavného európskeho rozvodnia), ktoré oddeľuje od seba na jednej strane povodie Odry a Visly a na druhej strane povodie Dunaja a Tisy. Tieto hlavné rozvodnice delia územie Slovenska na tri hlavné povodia, a to povodie Dunaja s riekami Morava, Váh, Nitra, Hron, Ipel', povodie Tisy s riekami Latorica, Laborec, Uh, Ondava a Topľa vlievajúca sa do Bodrogu a povodie Dunajca (prítok Visly) so svojim hlavným prítokom riekou Poprad.

Geologická stavba územia ovplyvnila aj hustotu riečnej siete. Najväčšia hustota, až 2,5 km.km⁻², je na územiach budovaných slabo priepustnými až nepriepustnými sedimentmi paleogénu (severná a severovýchodná časť Slovenska), najmenšia hustota iba 0,1 km.km⁻² na priepustných vápencovo-dolomitových komplexoch mezozoika. Priemerná hustota riečnej siete na Slovensku je 0,88 km.km⁻².

Najvodnatejšími slovenskými riekami, okrem Dunaja s priemerným ročným prítokom 1992 m³.s⁻¹ a Moravy so 108 m³.s⁻¹, sú rieky Váh s priemerným prítokom 153 m³.s⁻¹ a Bodrog so 115 m³.s⁻¹. Nižšie priemerné ročné prítoky majú rieky Nitra (18,1 m³.s⁻¹), Hron (49,5 m³.s⁻¹), Ipel' (20,6 m³.s⁻¹) a Slaná (13,8 m³.s⁻¹). S vodnatosťou tokov nie je však vždy totožný podiel jednotlivých povodí na celkovom množstve vody odtčenej z územia Slovenska. Najväčší podiel má povodie Váhu, ktoré v hornej časti povodia odvádza až 28,3 % z celkového ročného objemu odtoku Slovenska, najmenší podiel predstavuje čiastkové povodie Ipľa – iba 4,5 %.

Režim slovenských riek je výsledkom niekoľkých zdrojov zásobovania – dažďa, snehu a podzemných vôd. Základnou črtou spoločnou pre všetky toky územia Slovenska je prevaha vysokých prítokov v jarnom období a nízke prítoky v letných a zimných mesiacoch s miernym zvýšením v jeseni.

Fyzicko-geografické faktory spôsobujú širšie rozpätie rozdielov merného odtoku. V najsuchších a najteplejších oblastiach na juhozápade Slovenska s najnižšími zrážkami a najväčším klimatickým výparom (Podunajská a Východoslovenská nížina) klesá merný odtok vôd pod 1,5 l.s⁻¹.km⁻². Na druhej strane v najvlhších a najchladnejších oblastiach – v povodí Váhu, Hrona a Popradu, kde sú najväčšie zrážky a najnižší klimatický výpar, merný odtok dosahuje až 60,0 l.s⁻¹.km⁻². Hodnoty odtoku v ostatných povodiach sa pohybujú medzi týmito extrémami. Osobitné postavenie z tohto hľadiska má Dunaj, ktorý za vysoký merný odtok, aký majú na Slovensku iba toky horských oblastí, vďaka vysokohorskému charakteru časti svojho povodia ležiacej mimo územia Slovenskej republiky.

4.4. Hydrogeologické pomery

Územie Slovenska v prevažnej miere zaberajú Západné Karpaty. Rozsiahle alpinotypné vrásnenie im dalo charakter zložitého horského systému s klasickou príkrovovou stavbou, čo sa odráža vo veľkej zložitosti hydrogeologických podmienok obehu podzemných vôd. V závislosti od tektonickej stavby štruktúrno-hydrogeologických podmienok možno vyčleniť niekoľko hydrogeologických regiónov a celkov s odlišnými podmienkami formovania a cirkulácie vôd (25) (obr. 5).

Pozdĺž vonkajšieho okraja Západných Karpát sa ťahá flyšové pásmo spolu s bradlovým pásmom o rozlohe 8000 km². Okrajmi hlboko zasahujú do vnútorných Západných Karpát, kde sa nachádzajú sedimenty vnútrokarpatského paleogénu v rozlohe okolo 3800 km². Sú to prevažne rytmicky sa striedajúce kriedové a paleogénne pieskovce a ílovce flyšovej litofácie. Obeh podzemných vôd je viazaný na tektonické pukliny zvetrávania obvykle do hĺbky 50 m. Veľké dislokácie podmieňujú hlbší obeh podzemných vôd, pozdĺž ktorých z hlbokého podložia vystupujú artézske minerálne vody. Zvodnenie hornín je vcelku veľmi nízke. Výdatnosť prameňov dosahuje hodnoty obvykle do 1,0 l.s⁻¹, iba v hrubých pieskovcových komplexoch sa ojedinele vyskytujú pramene s výdatnosťou 1,0–10,0 l.s⁻¹.

Maximum sulphate, nitrogen and chloride contents are caused largely by SO_x, NO_x and/or Cl emissions. So called marine spray (Na and Cl) and terrigenous material (mainly Ca) also considerably influence snow chemistry, yet the highest contents of terrigenous material occur in the vicinity of cement and magnesite plants where pH values vary around 9.0. The highest Zn, Fe and Mn contents typically occur around big industrial cities.

4.3. Hydrologic Conditions

Slovakia's geologic structure and surficial modelling of the territory gave rise to a centrifugal stream pattern. The vast majority of Slovakia's rivers flows from the central West Carpathian arc to all directions.

Northern Slovakia is intersected by a water divide between the Baltic and Black Sea (part of Europe's main water divide) which separates the Odra and Vistula basins from the Danube and Tisa basins. Slovak territory is divided into three major basins, namely the Danube with its tributaries Morava, Váh, Nitra, Hron, Ipel'; the Tisa with Latorica, Laborec, Uh, Ondava, and Topľa flowing into the Bodrog; and finally the Dunajec (tributary to Vistula), its main tributary being the Poprad River.

The stream density is controlled by the geological structure of the territory. The highest density, as much as 2.5 km.km⁻², occurs in areas underlain by poorly permeable to impermeable Paleogene sediments (northern and northeastern Slovakia), while the lowest density as little as 0.1 km.km⁻² is on permeable Mesozoic limestone-dolomite complexes. The average stream density in Slovakia amounts to 0.88 km.km⁻².

Aside from the Danube with average annual flow of 1992 m³.s⁻¹ and the Morava with 108 m³.s⁻¹, the biggest Slovak rivers comprise the Váh – 153 m³.s⁻¹ and Bodrog – 115 m³.s⁻¹ followed by Nitra – 18.1 m³.s⁻¹, Hron 49.5 m³.s⁻¹, Ipel' 20.6 m³.s⁻¹ and Slaná 13.8 m³.s⁻¹. The volume of a river's annual flow does not necessarily correspond to the share of its basin in total river discharge from Slovak territory. The Váh Basin has the biggest share, as much as 28.3 % in the upper section of the basin, while the Ipel' Basin has the smallest share – a mere 4.5 %.

The regimes of Slovak rivers result from several recharge sources – rainfall, snowfall and groundwaters. All Slovak streams are characterized by big flows in spring, low flows in summer and winter slightly increased in autumn.

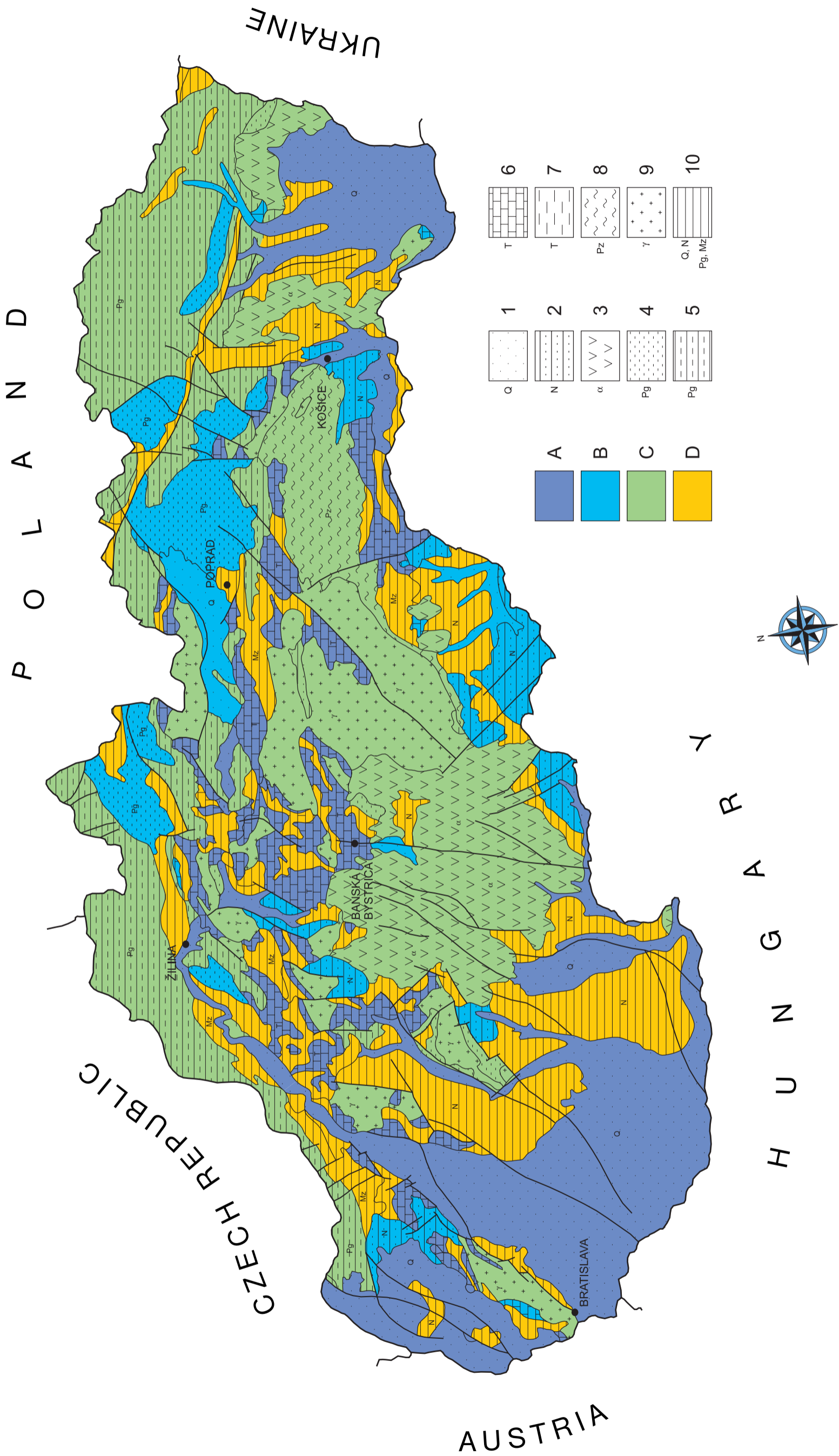
Specific discharges vary greatly due to physico-chemical factors. Specific discharge from the driest and warmest areas in southwestern Slovakia with the lowest precipitation and highest climatic evaporation (Danube and Eastern Slovakian basins) falls below 1.5 l.s⁻¹.km⁻². In contrast, specific discharge from the wettest and coldest areas in the Váh, Hron and Poprad basins with the most abundant precipitation and lowest climatic evaporation attains as much as 60 l.s⁻¹.km⁻². Discharges from the other basins are between these two extremes. The Danube's high specific discharge comparable only with Slovakia's mountain areas results from the mountainous character of its basin outside Slovak territory.

4.4. Hydrogeologic Conditions

Slovak territory is occupied largely by the West Carpathians. An extensive Alpine-type folding created here a complex mountain system with a classical nappe structure which is responsible for the great complexity of hydrogeologic conditions of groundwater circulation. Several hydrogeologic regions and units with different conditions of groundwater formation and circulation can be distinguished here with regard to the tectonic structure and structural-hydrogeologic conditions (Fig. 5) (25).

The Flysch Belt and the Klippen Belt stretch along the outer edge of the West Carpathians on an area of 8000 km². The former extends deep into the Inner West Carpathians where Inner-Carpathian Paleogene sediments cover an area of about 3800 km². They consist largely of rhythmically alternating Cretaceous and Paleogene sandstones and claystones of flysch lithofacies. Groundwater circulation here is bound to tectonic weathering fissures usually up to 50 m deep. Deeper groundwater circulation is controlled by extensive dislocations along which artesian mineral waters ascend from deep substratum. Groundwaters are generally extremely scarce here. Springs mostly do not discharge more than 1 l.s⁻¹, only those in thick sandstone complexes exceptionally discharge from 1 to 10 l.s⁻¹.

Triassic, Jurassic and Cretaceous limestone blocks (Klippen Belt) amidst impermeable marlstones and/or flysch sediments of Upper Cretaceous and



Vápencové bradlá triasu, jury, kriedy (bradlové pásmo), obalené nepriepustnými slieňovcami resp. flyšovými sedimentmi vrchnej kriedy a paleogénu majú obmedzený obeh podzemných vôd. Otvorené sú iba smerom k povrchu, kde boli obnažené denudáciou z bradlového obalu, a preto nevytvárajú podmienky pre väčšie akumulovanie podzemných vôd.

Zo štruktúrno-geologického hľadiska najzložitejšiu stavbu majú vnútorné Západné Karpaty. Ich typickou črtou je, že paleozoické a kryštalické bridlice vytvárajú jadrá, na ktorých leží bridličnato-pieskovcová a karbonátová litofácia mezozoika (spodný trias až spodná krieda), či už vo forme obalu alebo príkrovov. Na nej leží diskordantne plocho vnútrokarpatský paleogén a neogén vnútorných kotlín.

Obeh podzemných vôd v kryštaliku (s rozlohou 4 700 km²) je viazaný na pásmo povrchového zvetrávania a pásmo zvýšenej puklinovitosti, ktoré zasahujú do hĺbky 50–60 m. Výdatnosť prameňov dosahuje 1,0 l.s⁻¹, ojedinele, na väčších zlomových liniách aj vyššie. Menej zvodnené sú horniny paleozoika gemerika (flyšoidný vývoj a efuzívny vulkanizmus), ktoré silne ovplyvnila rozsiahla banská činnosť.

Najväčšie rozšírenie majú vápencovo-dolomitické komplexy stredného a vrchného triasu, ktoré svojou rozlohou 3 800 km² sú popri kvartérnych sedimentoch najväčšou zásobárňou vôd na Slovensku. Jurské a kriedové sedimenty (rozloha 2 500 km²) vzhľadom na svoj litologický charakter (bridlice, pieskovce, slienité vápence a pod.) nemajú vhodné podmienky na akumuláciu podzemných vôd. Priestorové rozšírenie vápencov a dolomitov triasu je podmienené zložitými tektonickými pomermi. Časť mezozoických hornín je uložená vo forme obalu jadrových pohorí (tatrikum, veporikum a hronikum). Osobitné postavenie má mezozoikum gemerika vyskytujúce sa vo forme obalu a čiastočne vo forme príkrovov.

Vápencovo-dolomitické komplexy v dôsledku príkrovovej stavby tvoria sčasti kryhy plocho uložené na nepriepustnom podloží nad eróznou bázou, resp. čiastočne zasahujúce plytko pod eróznou bázou. Vytvára sa tak režim krasových vodných tokov, pričom odvodňovanie sa uskutočňuje na okraji krýh (obr. 6 a 7). Ďalšia časť vápencovo-dolomitických komplexov je strmo uložená a ponára

Paleogene age allow only a limited groundwater circulation. The permeable blocks are open only on the surface where their envelope was eroded away and therefore cannot give rise to major groundwater accumulations.

From a structural-geological point of view, the Inner West Carpathians have the most complicated structure. They typically contain cores of Paleozoic and crystalline schists overlain by Mesozoic (Lower Triassic to Lower Cretaceous) shale-sandstone and carbonate lithofacies, either in the form of an envelope or nappes. These are flatly unconformably overlain by the Inner Carpathian Paleogene and the intrabasinal Neogene.

Groundwater circulation in the crystalline (which underlies 4 700 km²) is bound to the zone of surficial weathering and fractured zones which extend to a depth of 50–60 m. Spring discharges are below 1 l.s⁻¹, exceptionally, on major fault lines, more. Paleozoic rocks in the Gemericum (flyschoid facies and effusive volcanics) strongly affected by extensive mining contain little groundwater.

The most extensive unit are Middle and Upper Triassic limestone-dolomite complexes which cover 3 800 km². Aside from Quaternary sediments, they contain Slovakia's biggest groundwater reserves. Jurassic and Cretaceous sediments (underlying 2 500 km²) are unsuitable for groundwater accumulations because of their lithology (shales, sandstones, marly limestones, etc.). Spatial distribution of Triassic limestones and dolomites is controlled by a complex tectonic setting. Some Mesozoic rocks form the envelope of the core mountains (Tatricum, Veporicum and Hronicum). The Gemeric Mesozoic which occurs partly as an envelope and partly as nappes has a special character.

Due to the nappe structure of the region, the limestone-dolomite complexes partly form flat-lying blocks resting on an impermeable substratum above the base level of erosion or even somewhat below the base level. Karst-stream regime is thus created, discharge points being located on the margin of the blocks (Fig. 6 and 7).

Other limestone-dolomite complexes are steeply dipping, plunging to substantial depths below younger sediments and thus creating conditions for deep groundwater circulation. Some groundwaters are discharges through

SCHÉMATICKÁ MAPA HYDROGEOLOGICKÝCH CELKOV SLOVENSKA

Zostavil Vladimír Hanzel, 1995 (s použitím Geologickej mapy SR 1: 500 000)

Významnosť kolektorov z hľadiska zdrojov vody

- A – rozsiahle kolektory s veľmi významnými zdrojmi vody
- B – kolektory s významnými zdrojmi vody
- C – kolektory s lokálnymi a málo významnými zdrojmi vody
- D – horninové celky bez zdrojov vody, vcelku nepriepustné

Litológia a priepustnosť prvého kolektora:

1. piesky a štrky – kvartér, medzizrnová priepustnosť
2. štrky, piesky s polohami ílov – neogén, medzizrnová priepustnosť
zlepence, pieskovce s polohami ílov – neogén, puklinová priepustnosť
3. vulkanity – neogén, priepustnosť puklinová, ojedinele medzizrnová
4. pieskovce, zlepence – paleogén, priepustnosť puklinová
5. striedanie pieskovcov a ílovcov – paleogén, striedanie kolektorov s puklinovou priepustnosťou a izolátorov
6. vápence, dolomity – trias, ojedinele jura, priepustnosť puklinová a krasovo-puklinová
karbonátové zlepence a brekcie – paleogén, priepustnosť puklinová a krasovo-puklinová
7. kremence – trias, priepustnosť puklinová
8. pieskovce, kremence, bridlice, droby, arkózy, fylity, ruly, vulkanity, magnezity, siderity, paleozoikum Spišsko-gemerského rudohoria vcelku – priepustnosť puklinová, intenzívne ovplyvnená banskou činnosťou
9. granitoidy, kryštalické bridlice – priepustnosť puklinová
10. spraše, sprašové hliny – kvartér, izolátory
íly – neogén, izolátory
ílovce, bridlice, sliene, slienité vápence – paleogén, mezozoikum, izolátory

SCHEMATIC MAP OF HYDROGEOLOGICAL UNITS OF SLOVAKIA

Compiled by Vladimír Hanzel, 1995 (based on geological map of SR 1: 500 000)

Significance of aquifers from the point of view of water sources

- A – extensive aquifers with very significant water sources
- B – aquifers with significant water sources
- C – aquifers containing local and less important water sources
- D – rock complexes without water sources, generally impermeable

Lithology and permeability of the first aquifer:

1. sands and gravels – Quaternary, intragranular permeability
2. gravels, sands interlayered with clays – Neogene, intragranular permeability
conglomerates, sandstones interlayered with clays – Neogene, fissure permeability
3. volcanics – Neogene, fissure permeability, rarely intragranular permeability
4. sandstones, conglomerates – Paleogene, fissure permeability
5. sandstones alternating with claystones – Paleogene, fissure permeability aquifers alternating with aquicludes
6. limestones, dolomites – Triassic, rarely Jurassic, fissure and karst-fissure permeability
carbonate conglomerates and breccias – Paleogene, fissure and karst-fissure permeability
7. quartzites – Triassic, fissure permeability
8. sandstones, quartzites, shales, graywackers, arkoses, phyllites, gneisses, volcanics, magnesites, siderites, Paleozoic of the Spišsko-gemerské rudohorie Mts. undifferentiated, fissure permeability, strongly influenced by mining
9. granitoids, crystalline schists – fissure permeability
10. loesses, loess loams – Quaternary, impermeable beds
clays – Neogene impermeable beds
claystones, shales, marls, marly limestones – Paleogene, Mesozoic, impermeable beds

sa do značných hĺbok pod mladšie sedimenty, čím vznikli podmienky hlbkej cirkulácie podzemných vôd. Časť vôd vyviera vo forme bariérových prameňov na styku s mladšími nepriepustnými horninami a druhá časť sa zúčastňuje na tvorbe termálnych a minerálnych vôd, v priľahlých vnútrohorských depresióch (Liptovská kotlina, Turčianska kotlina atď.).

Výdatnosť prameňov sa pohybuje od niekoľko $\text{l}\cdot\text{s}^{-1}$ do $7\,000\ \text{l}\cdot\text{s}^{-1}$. Veľká časť vôd z vápencovo-dolomitových komplexov je však drénovaná povrchovými tokmi. Priemerný merný odtok podzemných vôd z karbonátových komplexov triasu sa pohybuje od 8 do $17\ \text{l}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{km}^{-2}$.

Odlišné hydrogeologické podmienky sú v neogénnych vulkanitoch stredného a východného Slovenska s rozlohou $5\,160\ \text{km}^2$. Tvoria ich horniny radu andezit – ryolit – bazalt a vulkanoklastiká. Majú puklinovo-medzizrnovú priepustnosť. Často z nich vyvierajú pramene s výdatnosťou $1\text{--}2\ \text{l}\cdot\text{s}^{-1}$. Výdatnosť vrtov vo vulkanitoch sa pohybuje od 1 do $5\ \text{l}\cdot\text{s}^{-1}$, v porózných pyroklastikách ojedinele $10\text{--}15\ \text{l}\cdot\text{s}^{-1}$. Osobitne zvodnené sú výrazné zlomové línie, kde sa vrtmi overila výdatnosť ojedinele $30\text{--}50\ \text{l}\cdot\text{s}^{-1}$. V podloží vulkanitov sa na niektorých miestach nachádzajú mezozoické karbonáty, v ktorých sú akumulované termálne a minerálne vody vystupujúce po zlomoch na povrch.

Intenzívne tektonické poklesy vytvorili rozsiahle subsidenčné neogénne vnútrokarpatské panvy viedenskú, panónsku a potiskú, ktorých neogénna výplň dosahuje v najpoklesnutejších častiach až niekoľko tisíc metrov. Zlomové tektonické pohyby sa však uplatnili aj v ostatných častiach Západných Karpát, výsledkom čoho je vznik vnútrokarpatských kotlín napr. Turčianska, Hornonitrianska, Žiarska, Zvolenská, Ipeľská, Lučenská, Rimavská, Košická atď.

Neogénne tektonické depresie s rozlohou asi $9\,000\ \text{km}^2$ sú vyplnené nepriepustnými ílmi, striedajúcimi sa s polohami pieskov, ojedinele aj štrkov, a sú v nich akumulované artézske podzemné vody. Výdatnosť artézskych vrtov dosahuje zväčša $1\text{--}3\ \text{l}\cdot\text{s}^{-1}$, ojedinele $10\ \text{l}\cdot\text{s}^{-1}$.

Z hydrogeologického hľadiska sú zaujímavé pliocénne sedimenty Podunajskej panvy dosahujúce hrúbku až $2\,500\text{--}3\,000\ \text{m}$. Sú v nich bohaté zásoby termálnych vôd s mineralizáciou do $20\ \text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ a s teplotami vody do 100°C .

Z hydrogeologického hľadiska najvýznamnejšími kvartérnymi sedimentmi na Slovensku sú fluvialne sedimenty riek Dunaja, Váhu, Nitry, Hrona, Ipeľa, Hornádu, Popradu, Bodrogu atď. Pri priaznivom litologickom zložení býva zvodnenie fluvialných sedimentov vysoké. Výdatnosť vrtov dosahuje často $30\text{--}50\ \text{l}\cdot\text{s}^{-1}$ i viac. Významné zdroje podzemných vôd sú akumulované aj v eolických sedimentoch Záhorskej nížiny, kde sa vytvorilo niekoľko nádrží podzemných vôd s výdatnosťou vrtov od $0,5$ do $70\ \text{l}\cdot\text{s}^{-1}$.

Významnú úlohu pri formovaní kvartérnych sedimentov majú neotektonické pohyby, vplyvom ktorých sa na niektorých miestach akumulovali veľké hrúbky fluvialných a glaciogénnych sedimentov. V oblasti Podunajskej nížiny sa vytvorila depresia vyplnená štrkami a pieskami s hrúbkou vyše $300\ \text{m}$. Výdatnosť vrtov tu často dosahuje 100 až $150\ \text{l}\cdot\text{s}^{-1}$, ojedinele i viac. V Podunajskej nížine je najväčšia nádrž podzemných vôd na Slovensku so zásobami $22\ \text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$. Veľkú hrúbku majú aj glaciogénne sedimenty najmä vo Vysokých Tatrách a v ich predpolí, kde sa vrtmi zistili hrúbky vyše $400\ \text{m}$. Výdatnosť jednotlivých vrtov sa tu pohybuje od 1 do $20\ \text{l}\cdot\text{s}^{-1}$.

barrier springs at the contact with younger impermeable rocks while others are thermal and mineral waters in adjacent intramontane depressions (Liptov and Turiec basins, etc.).

Spring discharges range from several $\text{l}\cdot\text{s}^{-1}$ to $7\,000\ \text{l}\cdot\text{s}^{-1}$. A considerable percentage of waters from the limestone-dolomite complexes is drained by surface streams. Average specific groundwater discharge from Triassic carbonate complexes varies from 8 to $17\ \text{l}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{km}^{-2}$.

Neogene volcanics in central and eastern Slovakia widespread on $5\,160\ \text{km}^2$ have different hydrogeologic conditions. The rocks include andesite, rhyolite, basalt and related volcanoclastics. They have fissure-intergranular permeability. Springs in these rocks often discharge between 1 and $2\ \text{l}\cdot\text{s}^{-1}$. Drillholes in the volcanics discharge $1\text{--}5\ \text{l}\cdot\text{s}^{-1}$, in porous pyroclastics exceptionally $10\text{--}15\ \text{l}\cdot\text{s}^{-1}$. Drillholes at major fault lines rarely yield as much as $30\text{--}50\ \text{l}\cdot\text{s}^{-1}$. The volcanics are locally underlain by Mesozoic carbonates with thermal- and mineral-waters which reach the surface along faults.

Intensive tectonic subsidence gave rise to vast Neogene Inner-Carpathian basins – Vienna, Pannonian and Tisa – whose Neogene filling in the deepest sectors attains several thousands of metres. Tectonic movements along faults took place also in other parts of the West Carpathians and created a number of Inner-Carpathian basins, such as the Turiec, Upper Nitra, Žiar, Zvolen, Ipeľ, Lučenec, Rimava, Košice, etc.

The Neogene tectonic depressions covering some $9\,000\ \text{km}^2$ are filled with impermeable clays alternating with sand and exceptionally also gravel layers in which artesian groundwaters accumulate. Artesian wells here yield mostly $1\text{--}3\ \text{l}\cdot\text{s}^{-1}$, rarely $10\ \text{l}\cdot\text{s}^{-1}$.

$2\,500\text{--}3\,000\text{-m}$ -thick Pliocene sediments in the Danube Basin containing rich reserves of thermal waters with T.D.S. up to $20\ \text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ and temperatures up to 100°C are also important for hydrogeologists.

From a hydrogeologic point of view, the most significant Quaternary sediments in Slovakia are fluvial deposits laid down by the Danube, Váh, Nitra, Hron, Ipeľ, Hornád, Poprad and Bodrog rivers. If their lithology is favourable, the fluvial sediments contain much groundwater. Drillhole discharges often exceed $30\text{--}50\ \text{l}\cdot\text{s}^{-1}$. Major groundwater reserves are accumulated also in aeolian sediments, mainly in the Záhorie Lowland. They hold several groundwater bodies whose drillhole discharges vary from 0.5 to $70.0\ \text{l}\cdot\text{s}^{-1}$.

The Quaternary sediments were considerably reshaped by neotectonic movements which locally created thick accumulations of fluvial and glacial deposits, such as a more than 300-m -thick depression filled with gravel and sand in the Danube Basin. Drillhole discharges frequently attain $100\text{--}150\ \text{l}\cdot\text{s}^{-1}$ rarely more. The Danube Basin holds Slovakia's biggest groundwater reserves amounting to $22.0\ \text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$. Glacial deposits are also very thick, particularly in and around the Vysoké Tatry where their thickness verified by drilling exceeds $400\ \text{m}$. Drillhole discharges range from 1 to $20\ \text{l}\cdot\text{s}^{-1}$.

5. DISTRIBÚCIA HODNÔT PRVKOV A ZLOŽIEK

Priebeh distribúcií hodnôt koncentrácie jednotlivých prvkov a zložiek v celo-slovenskom rámci je vyjadrený farebnými plochami na mapách, resp. veľkosťou krúžku v prípade bodových máp. V mnohých prípadoch takéto vyjadrenie priamo koreluje s geologickým podkladom (horninovým prostredím obehu vôd). Antropogénne ovplyvnenie chemického zloženia vôd sa hodnotí vo vzťahu k regionálnym a lokálnym zdrojom znečisťovania. Hydrogeochemická charakteristika jednotlivých prvkov a zložiek sa zakladá na detailnej štatistickej analýze hydrochemického materiálu.

CELKOVÁ MINERALIZÁCIA

Primárnym zdrojom látok rozpustených v podzemných vodách je interakcia voda–plyn–horninové prostredie obehu vôd, sekundárnym široká škála ľudskej činnosti vrátane produkcie odpadov. Celkovú mineralizáciu vôd možno definovať ako súčet hmotnostných koncentrácií tuhých anorganických látok rozpustených vo vode, elektrolytov (katiónov a aniónov) aj neelektrolytov.

Hodnota celkovej mineralizácie nemá priamy vplyv na zdravie človeka. Vody s extrémne nízkou hodnotou celkovej mineralizácie majú zhoršené chuťové vlastnosti, takže nie sú vhodné na pitie. Štátna norma STN 75 7111 *Pitná voda* udáva medznú hodnotu celkovej mineralizácie 1 000 mg.l⁻¹.

Priemerná hodnota celkovej mineralizácie vo vzorkovom materiáli atlasu je 567,03 ± 403,87 mg.l⁻¹ a medián 488,28 mg.l⁻¹. Najnižšie hodnoty celkovej mineralizácie podzemných vôd (do 150 mg.l⁻¹) sú viazané na kryštalínium Západných Karpát, najmä na jeho vrcholové časti. Aj tu však existujú rozdiely, ktoré vyplývajú z charakteru zvetrávania a reliéfu, a tým aj z hydrodynamických podmienok obehu podzemných vôd. Tento moment je významný pri porovnaní Malých Karpát a Vysokých Tatier, kde je rozdiel v hodnotách celkovej mineralizácie až 200 mg.l⁻¹. Vysoké hodnoty súvisia s antropogénnymi vplyvmi najmä v nížinných oblastiach a medzihorských depresiách s pomerne vysokou hustotou osídlenia a intenzívnymi ľudskými aktivitami.

V nížinných územiach a medzihorských depresiách kopíruje vysoká mineralizácia podzemných vôd areály najviac ekologicky zaťaženého územia (porovnaj s mapou stupňa znečistenia podzemných vôd, obr. 8).

Z ďalšieho textu je zrejmé, že na vysoké hodnoty celkovej mineralizácie podzemných vôd sa viažu tiež vysoké koncentrácie zložiek a chemických prvkov, ktoré bezprostredne indikujú antropogénne znečistenie.

5. ELEMENT AND COMPONENT DISTRIBUTION

The distribution of element and component concentrations on the national scale is expressed by colour areas on the maps or by circles of different size on the point maps. This presentation often directly matches geological substratum (rock environment of water circulation). Man-made effects on water chemistry are evaluated with regard to regional and local pollution sources. The hydrogeochemical characteristics of separate elements and components are based on a detailed statistical analysis of hydrochemical material.

TOTAL DISSOLVED SOLIDS

The primary source of total dissolved solids in groundwaters is the interaction water–gas–rock environment during water circulation and the secondary one is a wide scale of human activities and waste production.

Total dissolved solids can be defined as a total of weight concentrations of solid inorganic matter dissolved in water, electrolytes (cations and anions) and nonelectrolytes.

The value of total dissolved solids has no direct effect on human health. Extremely-low-mineralized waters are not suitable for drinking because of bad taste. State standard 75 7111 *Drinking water* specifies a limit of total dissolved solids of 1 000 mg.l⁻¹.

Average content of total dissolved solids in the Atlas's samples is 567.03 ± 403.87 mg.l⁻¹ and median amounts to 488.28 mg.l⁻¹. The lowest T.D.S. values (below 150 mg.l⁻¹) have been noted in the West Carpathian crystalline mountains, largely in their summit sectors. Some differences do occur also in these areas. They result from the character of weathering, morphology and hydrodynamic conditions of groundwater circulation. For instance, the difference between the values of total dissolved solids in the Malé Karpaty and Vysoké Tatry Mts. is as much as 200 mg.l⁻¹. The high values reflect human activities largely in fairly densely populated lowlands and intermontane depressions.

In the lowlands and intermontane basins high T.D.S. values of groundwater (compare with the map of degree contamination, fig. 8).

It is clear from the following text that there is a close relation between high T.D.S. values and increased concentration of components and elements which apparently indicate man-made pollution.

HODNOTY pH

V podzemných vodách negatívne neovplyvnených primárnymi alebo sekundárnymi faktormi (rudné formácie a asociácie, kyslá atmosférická depozícia a pod.) sa pohybuje hodnota pH v rozmedzí 4,5–8,3 a je obvyčajne podmienená rovnováhou medzi voľným a viazaným CO_2 (uhličitanová rovnováha). Pokles hodnôt pod 4,5 je zapríčinený prítomnosťou anorganických a organických voľných kyselín. Pri hodnotách pH nad 8,3 obsahujú vody s veľkou pravdepodobnosťou ióny CO_3^{2-} alebo OH^- . Hodnota pH podzemných vôd sa obvyčajne pohybuje medzi 5,5 a 7,5. Hodnota pH morskej vody je asi 7,5–8,5.

Voľné ióny H^+ , resp. voľné protóny nemôžu samostatne existovať vo vodnom roztoku, ale asociujú s molekulami vody a vytvárajú H_3O^+ (hydroxoniové ióny), ktoré sa môžu agregovať za vzniku katiónov H_7O_3^+ alebo H_9O_4^+ .

Hodnota pH významne ovplyvňuje chemické a biochemické procesy vo vodách aj toxický vplyv látok na vodné organizmy. Umožňuje rozlišovať jednotlivé formy výskytu prvkov, je kritériom pri posudzovaní agresivity a vyhľadávacím, prospekčným príznakom. Hodnota pH vody nemá priamy vplyv na človeka, je len jedným z operatívnych kritérií kvality vody. Pri hodnotách pH vody nad 9 má totiž voda alkalickú príchuť.

Norma STN 75 7111 stanovuje rozsah medznej hodnoty pH pitnej vody 6–8 a smerná hodnota podľa WHO je 6,5–8,5.

Priemerná hodnota pH v podzemných vodách vzorkového materiálu atlasu je $7,37 \pm 0,51$ a medián 7,35. Nižšie hodnoty sa viažu na horské oblasti budované granitoidmi a kryštalickými bridlicami, čo je zapríčinené najmä kyslou atmosférickou depozíciou, relatívnou inaktivitou horninového prostredia a hydrodynamickými podmienkami obehu. Podzemné vody tu dosahujú hodnotu pH okolo 6, čo svedčí o postupnej acidifikácii prostredia. Dokázalo sa to výpočtom kritických záťaží pre podzemné aj povrchové vody ako receptory. Extrémne nízke hodnoty pH ($\text{pH} < 4,0$) boli zaznamenané vo výtokoch zo štôlní v polymetalických sulfidických zrudneniach (Malé Karpaty, oblasť neovulkanitov, Spišsko-gemerské rudohorie a Nízke Tatry). Hodnoty pH nad 8,0 sú charakteristické pre niektoré oblasti mezozoika Západných Karpát a lito-fácie paleogénu s vysokým obsahom karbonátového tmelu.

pH VALUES

pH of groundwaters unaffected by primary and secondary factors (mineral deposits and associations, acid atmospheric deposition, etc.) ranges from 4.5 to 8.3 and is usually controlled by a balance between free and combined CO_2 (carbonate balance). Values below 4.5 are caused by the presence of inorganic and organic free acids. Waters with pH above 8.3 most probably contain CO_3^{2-} or OH^- ions. pH of groundwaters mostly varies from 5.5 to 7.5 and that of sea water is approximately 7.5–8.5.

H^+ free ions and/or free protons cannot exist separately in an aqueous solution but get combined with water molecules creating H_3O^+ (hydroxonium ions) which may be further aggregated to H_7O_3^+ or H_9O_4^+ cations.

pH value considerably influences chemical and biochemical processes in waters and toxic effects of substances on water organisms. It allows to distinguish between individual forms of element occurrences in waters, to assess aggressivity and is a prospecting criterium. pH value has no direct effect on humans, it is just one of operational criteria of water quality. If pH exceeds 9, water has alkaline taste.

State standard No. 75 7111 permits pH values between 6 and 8 and WHO 6.5–8.5.

Average pH value of the Atlas's groundwater samples is 7.37 ± 0.51 and median is 7.35. Lower values occur in mountain areas underlain by granitoids and crystalline schists and result mostly from atmospheric deposition, relative inactivity of the rock environment and hydrodynamic circulation conditions. This applies particularly to the Tatry area where pH values about 6 indicate gradual acidification of the environment, a process that has been proven by calculated critical loads for ground and surface waters as receptors. Extremely low pH values ($\text{pH} < 4.0$) have been noted in effluent from adits in base-metal sulphide deposits (Malé Karpaty, Neogene volcanic mountains, Spišsko-gemerské rudohorie and Nízke Tatry). pH values over 8 are typical of some West Carpathian areas underlain by Mesozoic rocks or Paleogene lithofacies rich in carbonate cement.

LÍTIUM (Li)

(atómová hmotnosť 6,941)

V porovnaní s hlavnými alkalickými kovmi (sodík a draslík) sa lítium, podobne ako rubídium a cézium, vyskytuje v zemskej kôre oveľa menej. Minerály obsahujúce lítium sa nachádzajú najmä v pegmatitoch (spodumene, ambligonite) a v lítiovej slúde lepidolite. Z týchto minerálov sa prvok aj ťaží, okrem toho sa však získava aj z evaporitov a niektorých druhov soľaniek.

Lítium pomerne slabo sorbuje pôdne ílové minerály, v roztokoch migruje veľmi dobre v rozpustnom stave. Môže byť toxické pre rastliny, čo sa napr. potvrdilo pri zavlažovaní citrusovníkov vodou s obsahom 60–100 $\mu\text{g.l}^{-1}$ tohto prvku. Koncentrácie Li dosahujúce až niekoľko mg.l^{-1} sa vyskytujú výlučne vo vysoko mineralizovaných vodách. Obyčajné podzemné vody obsahujú iba niekoľko $\mu\text{g.l}^{-1}$ lítia.

Slovenská technická norma pre pitnú vodu (STN 75 7111) ani podobný štandard WHO koncentráciu lítia nelimituje.

Na Slovensku je priemerná koncentrácia lítia v podzemných vodách $14,7 \pm 30,1 \mu\text{g.l}^{-1}$ s mediánom $7 \mu\text{g.l}^{-1}$ pri detekčnom limite použitej metódy $2 \mu\text{g.l}^{-1}$. Na úrovni detekčného limitu a pod ním sa pohybujú najnižšie koncentrácie lítia v podzemných vodách plytko pod povrchových obehov jadrových pohorí (s výnimkou Malých Karpát) a Slovenského rudohoria, v príbrežnej zóne infiltrovaných dunajských vôd v oblasti Žitného ostrova a v horských oblastiach budovaných neovulkanitmi. V horských oblastiach to svedčí o zjavnej petrogenosti lítia, keďže to odráža jeho veľmi nízke koncentrácie v samom horninovom prostredí. V konečnom dôsledku je to aj prípad infiltrovaných dunajských vôd, ktoré sa však neskôr v horninovom prostredí hydrogeochemicky metamorfujú. Relatívne zvýšené koncentrácie lítia vo vodách Malých Karpát (na úrovni 4 až $10 \mu\text{g.l}^{-1}$) sú pravdepodobne prejavom o čosi vyššej leukokratickej malokarpatských granitoidov.

Maximálna koncentrácia lítia v podzemných vodách dosiahla $700 \mu\text{g.l}^{-1}$. Z distribučných diagramov však vidieť, že ide o ojedinelú hodnotu a reálne maximálne hodnoty predstavujú koncentrácie okolo 50 až $100 \mu\text{g.l}^{-1}$. Viazu sa na oblasti výskytu spraší a sprašoidných zemín, iba lokálne na tie oblasti, kde väzba vyšších koncentrácií Li na horninové prostredie obehu vôd nie je zjavná.

LITHIUM (Li)

(atomic weight 6.941)

Like rubidium and caesium, lithium is much less abundant in the earth's crust than major alkali metals (sodium and potassium). Lithium-bearing minerals occur mostly in pegmatites (spodumene, ambligonite) and lithium mica lepidolite. Lithium is extracted from these minerals as well as from evaporites and some brines.

Lithium is weakly sorbed by soil clay minerals, and readily migrates in solutions in a dissolved state. Lithium may be toxic to plants as was proved by irrigating lemontrees with water containing 60–100 $\mu\text{g.l}^{-1}$ Li. Li concentrations up to several mg.l^{-1} are found exclusively in highly mineralized waters. Common groundwaters usually contain only several $\mu\text{g.l}^{-1}$ lithium. Neither Slovak standard No. 75 7111 nor WHO standards limit lithium content in drinking water.

Average lithium concentration in Slovakia's groundwaters is $14.7 \pm 30.1 \mu\text{g.l}^{-1}$, median is $7 \mu\text{g.l}^{-1}$ and the detection limit of the analytical method used amounts to $2 \mu\text{g.l}^{-1}$. The lowest concentrations, equal to or below the detection limit, were noted in groundwaters of shallow-circulation in core mountains (except for Malé Karpaty) and in the Slovenské rudohorie Mts. as well as in the near-bank zone of infiltrated water in the River Danube in the Rye Island (Žitný ostrov) area and in mountains composed of Neogene volcanics. This pattern in the mountain areas obviously results from lithium's petrogenic character as its concentrations in rocks themselves are very low. This applies eventually also to the Danube infiltrated waters which, however, are later hydrochemically metamorphosed in a rock environment. Relatively higher lithium concentrations in the Malé Karpaty ($4-10 \mu\text{g.l}^{-1}$) probably reflect more leucocratic character of local granitoids.

The maximum lithium concentration in groundwaters attained $700 \mu\text{g.l}^{-1}$, but it is an exceptional value as is indicated by distribution diagrams. Otherwise, the real maximum concentrations are between 50 and $100 \mu\text{g.l}^{-1}$. These are associated with loess and loess-like soils, or sometimes show no obvious relationship to the rock environment of water circulation.

SODÍK (Na)

(atómová hmotnosť 22,989)

Sodík je jedným z najbežnejších kationov, ktoré sa v prírodných vodách vyskytujú. Jeho zdrojom sú ako silikátové horniny obsahujúce najmä albit (sodný živec) a plagioklasy, tak aj evaporitové horniny a často i morská či oceánska voda. Sodíkový kation Na^+ je vo vodách veľmi konzervatívny, nezúčastňuje sa na oxidačno-redukčných reakciách a v hypergénnych podmienkach sa neuplatňujú chemické reakcie jeho vyzrážavania – zostáva teda stabilne v roztoku. Sodík sa však významným spôsobom zúčastňuje na iónovýmienných procesoch. Kationová iónovýmena v bežných prírodných vodách má tendenciu vytesňovať dvojmocné kationy z roztoku a nahrádzať ich jednomocnými kationmi. Preto sú pre geochémiu sodíka významné ílové minerály prítomné v prostredí obehu vôd.

Pomerne veľká časť sodíka sa dostáva do prírodných vôd z výrobných aktivít človeka (solenie ciest, ťažba soľaniek a mineralizovaných vôd, prevádzka rafinérií, potravinárstvo, a pod.).

Sodík sa v nízko mineralizovaných vodách (pod $1,0 \text{ g.l}^{-1}$) vyskytuje vo forme kationu Na^+ . V koncentrovanejších roztokoch sa viaže do viacerých komplexov a iónových párov v závislosti od typu chemizmu vody (najčastejšie sú to NaCO_3 , $\text{NaHCO}_3(\text{aq})$ a NaSO_4).

Koncentrácie sodíka v prírodných vodách vykazujú výraznú variabilitu, pričom kolidujú od hodnôt $<1 \text{ mg.l}^{-1}$ (zrážková voda, plytko pod povrchové obeh podzemných vôd) až po hodnoty nad 100 g.l^{-1} charakteristické pre niektoré soľanky. Obsah sodíka nie je v STN 75 7111 *Pitná voda* ani v štandardoch Svetovej zdravotníckej organizácie (WHO) pre kvalitu pitnej vody limitovaný.

Distribúcia hodnôt koncentrácie sodíka v podzemných vodách územia Slovenska vykazuje dvojaký charakter. V horských oblastiach výrazne petrogénny, t. j. má úzky vzťah k horninovému prostrediu obehu podzemných vôd, v silikátových horninách kyslého až intermediárneho charakteru (granitoidy, kryštalické bridlice, niektoré vulkanity a pieskovce) sa koncentrácie pohybujú od 5 do 30 mg.l^{-1} v závislosti od typu hornín. V horninovom prostredí karbonického mezozoika sú však koncentrácie sodíka iba $0,25$ až 3 mg.l^{-1} . Podzemné vody nížin a medzihorských oblastí majú spravidla fluviogénny charakter a koncentrácia sodíka v nich je podmienená najmä plošným znečistením vôd (priemerné koncentrácie Na sa tu pohybujú okolo 30 až 100 mg.l^{-1}), predovšetkým poľnohospodárskeho a komunálneho pôvodu.

Priemerná koncentrácia sodíka v podzemnej vode z celého súboru je $18,8 \pm 26,9 \text{ mg.l}^{-1}$ s mediánom $9,1 \text{ mg.l}^{-1}$.

SODIUM (Na)

(atomic weight 22.989)

Sodium is one of the most abundant cations in natural waters. Its sources comprise silicate rocks containing mainly albite (sodium feldspar) and plagioclases as well as evaporites and frequently also sea water. Na^+ cation is very conservative in water, does not enter oxidation-reduction reactions and under hypergene conditions cannot be precipitated by chemical reactions – it remains stable in solution. Nevertheless, sodium significantly participates in ion-exchange processes. Cation ion-exchange in common natural waters tends to replace divalent cations in a solution by monovalent cations. That is why clay minerals present along water circulation routes are important for sodium geochemistry.

Much sodium gets to natural waters through human activities (road salting, production of brines and mineral waters, refineries, food industry, etc.).

Sodium in solids-low waters (below 1 g.l^{-1}) occurs in the form of cation Na^+ . In solids-richer solutions, the element is combined in several complexes and ion pairs controlled by the type of water chemistry (most frequently NaCO_3 , $\text{NaHCO}_3(\text{aq})$ and NaSO_4).

Sodium concentrations in natural waters are highly variable from less than 1 mg.l^{-1} (meteoric water, shallow subsurface groundwater circulation) to over 100 g/l in some brines.

Sodium content is limited neither in state standard No. 75 7111 *Drinking water* nor in World Health Organization standards regarding water quality.

Distribution of sodium concentrations in Slovakia's groundwaters displays a double character. In mountain areas the character is clearly petrogenic, i.e. it is closely associated with the rock environment of groundwater circulation. In acid and intermediate silicate rocks (granitoids, crystalline schists, some volcanics and sandstones) the concentrations range from 5 to 30 mg.l^{-1} with respect to rock types. On the other hand, sodium concentrations in Mesozoic carbonates are as little as 0.25 – 3 mg.l^{-1} . Sodium contents in predominantly fluviogenic groundwaters in lowlands and intermontane basins (average Na contents here are between 30 and 100 mg.l^{-1}) result largely from areal pollution of agricultural and household origin.

Average sodium content calculated from all investigated groundwaters is $18.8 \text{ mg.l}^{-1} \pm 26.9$ and median 9.1 mg.l^{-1} .

DRASLÍK (K)

(atómová hmotnosť 39,098)

Draslík je v zemskej kôre hojne zastúpený, vo vyvretých horninách menej ako sodík, v sedimentárnych horninách je jeho obsah vyšší. Geochemicky sa však v prírodných systémoch správa výrazne odlišne ako sodík. Draslík sa v oveľa menšej miere uvoľňuje do vôd v procese zvetrávania a navyše má tendenciu opätovne sa viazať v produktoch zvetrávania, najmä v ílových mineráloch. Preto je jeho koncentrácia vo väčšine typov prírodných vôd nižšia ako koncentrácia sodíka. Draslík je podstatným, esenciálnym prvkom pre živočíchy aj rastliny.

Hlavným zdrojom draslíka sú vyvrelé i sedimentárne silikátové horniny obsahujúce minerály ortoklas a mikroklin (KAlSi_3O_8), ďalej sludy a draselné živce, ktoré sú v hypergénnych podmienkach oveľa stabilnejšie ako živce sodné. Evapority s významnejším obsahom draselných solí sú veľmi zriedkavé.

Draslík sa iba vzácnne vyskytuje v prírodných vodách vo vyšších koncentráciách. Vystupuje vo forme jednomocného kationu K^+ vstupujúceho do iónovýmienných reakcií, ale podstatná je jeho inkorporácia do štruktúry illitu, ktorá spôsobuje jeho relatívne nízku mobilitu vo vodnom prostredí. Nízko a stredne mineralizované podzemné vody vo väčšine horninových prostredí vykazujú koncentrácie draslíka v desatinách a jednotkách mg.l^{-1} , čo predstavuje zvyčajne 2–10-krát nižšiu koncentráciu ako sodík.

Koncentrácia draslíka nie je v STN 75 7111 *Pitná voda* limitovaná, podobne ani v materiáloch WHO týkajúcich sa limitných koncentrácií pre pitnú vodu.

Priemerná hodnota koncentrácie draslíka v podzemných vodách pre celý súbor vzorkového materiálu atlasu je $9,7 \pm 32,7 \text{ mg.l}^{-1}$ (medián $1,6 \text{ mg.l}^{-1}$).

Petrogénnosť draslíka vo vodách horských oblastí je zjavná a takisto najnižšie hodnoty koncentrácie na úrovni detekčného limitu ($0,1 \text{ mg.l}^{-1}$) sa viažu na horninové prostredie karbonatického mezozoika. V silikátových horninách sú však koncentrácie draslíka v neznečistených podzemných vodách veľmi nízke ($1,0\text{--}5,0 \text{ mg.l}^{-1}$). Určitú odlišnosť predstavujú podzemné vody neovulkanitov, pre ktoré sú charakteristické koncentrácie draslíka na úrovni $5\text{--}10 \text{ mg.l}^{-1}$. Anomálne vysoké koncentrácie draslíka v podzemných vodách (maximálne až 525 mg.l^{-1} , oveľa bežnejšie však iba okolo $125\text{--}150 \text{ mg.l}^{-1}$) sa zistili nepravidelne po celom území bez zjavného vzťahu k horninovému prostrediu obehu vôd. Ide nepochybne o prejav lokálneho znečistenia, pričom možno konštatovať, že draslík je aj v našich prírodných podmienkach jedným z najcitlivejších indikátorov znečistenia podzemných vôd.

POTASSIUM (K)

(atomic weight 39.098)

Potassium is abundant in the earth's crust. Its contents in sedimentary rocks exceed those of sodium, while in igneous rocks are lower. Geochemical behaviour of potassium in natural systems is quite different from sodium. Potassium is much less readily released to waters in weathering process and furthermore it tends to be intercepted by weathering products, mainly clay minerals. Therefore most natural waters contain less potassium than sodium. Potassium is an essential constituent in animals and plants alike.

The chief source of potassium are igneous and sedimentary silicate rocks containing orthoclase and microcline (KAlSi_3O_8), micas and potassic feldspars which are much more stable under hypergene conditions than sodic feldspars. Evaporites very rarely contain appreciable amounts of potassic salts.

Higher potassium concentrations only exceptionally occur in natural waters. The element is present in the form of monovalent cation K^+ which is involved in ion-exchange reactions, but most importantly is incorporated into illite structure, a process which is responsible for its relatively low mobility in aqueous environment. Solids-low and -medium groundwaters in most rock environments contain tenths to several milligrams of potassium per liter, i.e. two to ten times less than sodium.

Potassium concentrations are limited neither by state standard No. 75 7111 nor by WHO standards regarding drinking water.

Potassium concentrations in all investigated samples average $9.7 \pm 32.7 \text{ mg.l}^{-1}$ (median 1.6 mg.l^{-1}).

Potassium in waters of mountain areas obviously has a petrogenic character, the lowest values equal to detection limit (0.1 mg.l^{-1}) occurring in Mesozoic carbonates. Potassium concentrations in uncontaminated groundwaters in silicate rocks are very low ($1\text{--}5 \text{ mg.l}^{-1}$). Somewhat higher potassium contents ($5\text{--}10 \text{ mg.l}^{-1}$) are typical of groundwaters in Neogene volcanics. Anomalously high potassium concentrations in groundwaters (as much as 525 mg.l^{-1} , but commonly only about $125\text{--}150 \text{ mg.l}^{-1}$) are irregularly distributed throughout the investigated territory displaying no obvious relationship to the rock environment of groundwater circulation. The anomalies clearly result from local groundwater pollution. Potassium ranks among the most sensitive indicators of groundwater pollution under Slovakia's natural conditions.

AMÓNÍUM (NH₄)

(molekulová hmotnosť 18,038)

V podobe minerálov sa jednoduché amónne soli v prírode nevyskytujú. Predstavujú prevažne sekundárny zdroj v podobe odpadov a poľnohospodárskych výrob. Amóniakálny dusík je primárnym produktom rozkladu živočíšnych a rastlinných organických dusíkatých látok. Sekundárne môžu amónne zlúčeniny vznikáť v prírodných vodách chemickou redukciou dusičnanov a tiež biochemickým rozkladom.

Súčasťou atmosféry je vždy malé množstvo amóniakového dusíka, a preto sa v mg.l⁻¹ množstvách vyskytuje v zrážkových vodách, odkiaľ sa dostáva do povrchových a podzemných vôd.

V prírodných vodách sa vyskytuje v koncentrácii pod 0,2 mg.l⁻¹. V podzemných vodách, ktoré sú v kontakte s ropnými vodami môže byť obsah amóniakálneho dusíka väčší ako 100 mg.l⁻¹, čo je vysvetľované procesmi rozkladu fosílny organickej hmoty v anoxickom prostredí, kde nemôžu prebiehať nitrifikačné procesy.

Termín amónium zahŕňa ako neionizovanú (NH₃), tak aj ionizovanú formu (NH₄⁺). Pri rozpúšťaní amóniaku vo vode vzniká hydrát NH₃.H₂O, ktorý priamo disociuje na ióny NH₄⁺ a OH⁻. Pri hodnotení podzemných vôd slúži amónium ako indikátor možného znečistenia podzemných vôd. Jeho hodnoty nadobúdajú veľký význam hlavne v spojení s preukázaným bakteriologickým znečistením, je však veľmi dôležité vopred vylúčiť jeho anorganický pôvod, alebo vznik rozkladu dusíkatých organických látok rastlinného pôvodu.

Toxický účinok amóniakálneho dusíka na ryby je do veľkej miery závislý od pH vody, pretože toxické účinky má nedisociovaný hydrát amóniaku a nie NH₄⁺, lebo ľahšie preniká bunkovými membránami. Amónium je hlavným komponentom metabolizmu cicavcov. Toxické efekty sú pozorované iba pri hodnotách okolo 200 mg/kg telesnej hmotnosti.

WHO neudáva smernú hodnotu. STN 75 7111, *Pitná voda* pripúšťa maximálnu koncentráciu NH₄⁺ do 0,5 mg.l⁻¹.

Vo vzorkách podzemných vôd atlasu je priemerný obsah NH₄⁺ 0,075 ± 0,53 mg.l⁻¹ a medián 0,025 mg.l⁻¹. Distribúcia amónia v podzemných vodách je pomerne rovnomerná s tým, že 98 % vzoriek má obsah pod limitnú hodnotu STN 75 7111. V horských oblastiach, tzv. headwater regions a hlavne ich vrcholových častiach bez významného zastúpenia pôdneho pokryvu a biomasy sú hlavným zdrojom NH₄⁺ zimné zrážky. Prevažná väčšina ostatných výskytov však reprezentuje antropogénny vplyv hlavne z poľnohospodárskych aktivít a chýbajúcej kanalizačnej siete.

AMMONIUM (NH₄)

(molecular weight 18.038)

Simple ammonium salts do not form minerals in nature. They mostly come from secondary sources as wastes and from farming. Ammonia nitrogen is a primary product of the decomposition of animal and plant organic nitrogenous materials. Ammonium compounds can be formed secondarily in natural waters by a chemical reaction of nitrates and biochemical decomposition.

Its concentrations in natural water are below 0.2 mg.l⁻¹. Groundwaters associated with petroleum waters sometimes contain more than 100 mg.l⁻¹ of ammonia nitrogen. This is explained by the decomposition of organic matter under anoxic conditions where nitrification processes cannot take place.

The term ammonium includes both unionized (NH₃) and ionized (NH₄⁺) forms. Ammonia dissolution in water gives rise to hydrate NH₃.H₂O which directly dissociates to NH₄⁺ and OH⁻ ions. In groundwater evaluation, ammonium is an indicator of possible groundwater pollution. Its values are particularly significant in association with a demonstrated bacteriological pollution, but it is very important to rule out in advance its anorganic origin or decomposition of nitrogenous organic matter of vegetable origin.

Toxic effects of ammonia nitrogen on fish are considerably controlled by water pH, because toxic is undissociated ammonia hydrate rather than NH₄⁺, as the former more easily penetrates through cell membranes. Ammonium is the principal component of mammal metabolism. Toxic effects have been noted only if its content attains about 200 mg/kg of body weight.

WHO does not give its limit value. The Slovak technical standard 75 7111 *Drinking Water* permits the maximum NH₄⁺ concentration of 0.5 mg.l⁻¹.

The average NH₄⁺ content in the Atlas' groundwater samples is 0.075 ± 0.53 mg.l⁻¹ and median 0.025 mg.l⁻¹. Ammonium in groundwater is fairly evenly distributed, 98 % of samples containing less than the limit value permitted by the Slovak standard 75 7111. In high-altitude so-called headwater regions, notably in their summit sections with little soil and biomass, winter precipitation is the chief source of NH₄⁺. Elsewhere, however, the vast majority of occurrences are man-made, the main sources being agriculture and missing sewerage.

HORČÍK (Mg)

(atómová hmotnosť 24,30)

Prírodným zdrojom horčíka v podzemných vodách sú najmä produkty interakcií medzi vodou a amfibolitom, olivínom, pyroxénmi, dolomitom, magnezitom a ílovými minerálmi, pričom jeho koncentrácia vo vode závisí od podmienok zvetrávania. Jeho obsah v morskej vode je 1 272 mg.l⁻¹. V podzemných vodách sa koncentrácia Mg pohybuje do 40 mg.l⁻¹, pomer vápnika ku horčíku je približne od 4:1 do 1:2. V soľankách môže byť obsah horčíka aj viac ako 57 000 mg.l⁻¹. Sekundárnym zdrojom horčíka môžu byť niektoré odpadové vody (napr. výroba sódy a pod.), ale znečistenie podzemných vôd horčíkom sa vyskytuje veľmi zriedkavo.

Horčík sa v podzemných vodách vyskytuje v prevažnej miere ako ión Mg²⁺. V menšej miere tvorí komplexy [MgSO₄(aq)]⁰, [MgCO₃(aq)]⁰, [MgHCO₃]⁺ a [Mg(OH)]⁰. V silno mineralizovaných vodách reprezentujú iónové asociáty menej ako 40% celkového obsahu horčíka. V závislosti od hodnot pH sa môže horčík zrážať zo slabo kyslých vôd vo forme MgCO₃·3H₂O, v podobe 3MgCO₃·Mg(OH)₂·3H₂O v neutrálnych vodách a ako Mg(OH)₂ pri hodnotách pH väčších ako 9. V prípade, ak sú vo vode prítomné fosforečnany, horčík vytvára slabo rozpustnú zlúčeninu Mg₃(PO₄)₂.

Horčík je jedna z hlavných zložiek tvrdosti vody. Vysoké obsahy horčíka (okolo 250 mg.l⁻¹) zapríčiňujú horkú chuť vody a koncentrácie viac ako 100 mg.l⁻¹ môžu pôsobiť ako prehľadadlo. Štandardy WHO pre pitnú vodu udávajú smernú hodnotu jeho obsahu 50 mg.l⁻¹ a hornú hranicu 150 mg.l⁻¹. V STN 75 7111 je stanovená ako medzná hodnota 125 mg.l⁻¹.

Priemerný obsah horčíka v podzemných vodách vzorkového materiálu atlasu je 25,56 ± 25,57 mg.l⁻¹ s mediánom 18,48 mg.l⁻¹. Najnižšie koncentrácie horčíka sa viažu na vrcholové časti kryštalinika Západných Karpát, neovulkanické horniny a východnú časť Spišsko-gemerského rudohoria. Stredné a vysoké obsahy horčíka sú charakteristické najmä pre oblasť Podunajskej panvy a jej severovýchodných výbežkov, Lučenskú a Rimavskú kotlinu. V podzemných vodách geneticky viazaných na karbonáty pomer Mg/Ca umožňuje indikovať účasť vápencov, dolomitov a ich prechodných členov na tvorbe chemického zloženia podzemných vôd cirkulujúcich v danom mezozoickom súvrství. Na základe štatistického spracovania sú hodnoty uvedeného koeficientu nasledovné: vápencový obeh (<0,25), zmiešaný vápencovo-dolomitový obeh (0,25–0,75) a dolomitový obeh (>0,75).

MAGNESIUM (Mg)

(atomic weight 24.30)

Magnesium is released to groundwaters mainly by the interaction between water and amphibole, olivine, pyroxenes, dolomite, magnesite and clay minerals, its concentration in the water being controlled by the conditions of weathering. Its content in sea water is 1 272 mg.l⁻¹. Mg concentrations in groundwaters reach 40 mg.l⁻¹, the Ca/Mg ratio being roughly 4:1 to 1:2. Magnesium content in brines is sometimes over 57 000 mg.l⁻¹.

Some waste waters may be a secondary magnesium source (e.g. soda production), but groundwater pollution by high magnesium contents is very rare.

Magnesium in groundwaters is dominated by ion Mg²⁺. Complexes [MgSO₄(aq)]⁰, [MgCO₃(aq)]⁰ and [MgOH]⁰ are less abundant. Ion associates in highly-mineralized waters account for up to 40% of the total magnesium content. Controlled by pH, magnesium may precipitate as MgCO₃·3H₂O from slightly acid water, 3MgCO₃·Mg(OH)₂·3H₂O from neutral water and as Mg(OH)₂ from water whose pH exceeds 9. If the water contains phosphates, magnesium forms poorly soluble Mg₃(PO₄)₂.

Magnesium ranks among major components causing water hardness. High magnesium contents (about 250 mg.l⁻¹) cause bitter taste of water and concentrations over 100 mg.l⁻¹ may cause diarrhea. WHO proposes the optimum magnesium content in potable water 50 mg.l⁻¹ and the highest permissible content 150 mg.l⁻¹. Slovak state standard 75 7111 specifies the maximum magnesium content 125 mg.l⁻¹.

Magnesium contents in the Atlas's groundwater samples average 25.56 ± 25.57 mg.l⁻¹, median being 18.48 mg.l⁻¹. The lowest magnesium concentrations occur on the summit sectors of the West Carpathian crystalline massifs, Neogene volcanic mountains and eastern Spišsko-gemerské rudohorie Mts. Medium and high magnesium contents are characteristic mainly of the Danube Basin and its northeastern embayments – Lučenec and Rimava Basins.

In groundwater genetically associated with carbonates, the ratio indicates the involvement of limestone, dolomite and their transient members in the chemistry formation of groundwaters circulating in a given Mesozoic formation. Statistical processing has yielded the following Mg/Ca ratios: limestone circulation (<0.25), mixed limestone-dolomite circulation (0.25–0.75) and dolomite circulation (>0.75).

VÁPNIK (Ca)

(atómová hmotnosť 40,08)

Vápnik patrí medzi makroprvky najviac zastúpené v chemickom zložení prírodných vôd. Jeho obsah v morskej vode je 400 mg.l^{-1} . V podzemných vodách sa koncentrácia vápnika pohybuje v širšom intervale i s hodnotami viac ako 600 mg.l^{-1} , pričom soľanky môžu obsahovať v mnohých prípadoch vyše $75\,000 \text{ mg.l}^{-1}$.

Vápnik sa do podzemných vôd dostáva predovšetkým rozpúšťaním vápen-cov, dolomitov, magnezitu, sadrovca, živcov, menej amfibolitov a pyroxé-nov, iónovými procesmi z ílových minerálov. Antropogénnym zdro-jom vápnika môžu byť niektoré druhy priemyselných odpadových vôd a poľnohospodárska aktivita.

V podzemných vodách prevláda jednoduchá forma výskytu Ca^{2+} . V závis-losti od celkového chemického zloženia vody sa môžu tvoriť rôzne iónové asociáty ako napr. $[\text{CaCO}_3(\text{aq})]^0$, $[\text{CaHCO}_3]^0$, $[\text{CaOH}]^+$ a pod. Na tieto komplexy pripadá spravidla 5–10% z celkového obsahu vápnika, v mine-ralizovaných vodách do 40%. Vápnik je jednou z hlavných zložiek spôs-obujúcich tvrdosť vody.

Tento prvok nemá významnejší vplyv na zdravie človeka, hoci existujú domnien-ky, že vysoká tvrdosť vody môže spôsobovať reumatizmus a lámku, zatiaľ čo mäkká voda ovplyvňuje stavbu zubov, spôsobuje choroby srdca a krivicu.

Limitná hodnota obsahu vápnika v pitnej vode sa neudáva. WHO dopo-ručuje pre pitnú vodu smernú hodnotu 25 mg.l^{-1} a maximálnu hodnotu 250 mg.l^{-1} . STN 75 7111 neudáva limitný obsah Ca, odporúčaná hodnota je nad 20 mg.l^{-1} .

Priemerný obsah vápnika vo vzorkovom materiále atlasu je $83,36 \pm 56,85 \text{ mg.l}^{-1}$ a medián $78,12 \text{ mg.l}^{-1}$. Charakteristické bimodálne rozdelenie je spôsobené tým, že vody s obsahom vápnika do 40 mg.l^{-1} sa viažu najmä na horninové prostredie kryštalinika a neovulkanitov Západných Karpát. Pre ostatné typy horninového prostredia obehu podzemných vôd sú charakteristické kon-centrácie vápnika okolo priemernej hodnoty. Obsahy vyššie ako priemerné sa viažu prevažne na aluviálne sedimenty v nížinných oblastiach a sú spravi-dla podmienené antropogénnymi zdrojmi, resp. vyššími obsahmi CO_2 v pod-zemných vodách.

CALCIUM (Ca)

(atomic weight 40.08)

Calcium is one of the most abundant macroelements present in natural waters. Its content in sea water is 400 mg.l^{-1} . Calcium concentrations in groundwaters range in a wide interval sometimes exceeding 600 mg.l^{-1} , brines frequently containing more than $75\,000 \text{ mg.l}^{-1}$ Ca.

The main sources of calcium in groundwaters include dissolution of limes-tone, dolomite, magnesite, gypsum, feldspars, to a lesser extent also am- phiboles and pyroxenes as well as ion-exchange processes of clay minerals. Man-made sources of calcium comprise some types of industrial waste wa- ters and farming.

Calcium in groundwaters occurs largely in its simple form Ca^{2+} . Depending on the overall water chemistry, the element may form diverse ion associa- tes, such as $[\text{CaCO}_3(\text{aq})]^0$, $[\text{CaHCO}_3]^0$, $[\text{CaOH}]^+$, etc., which mostly account for 5–10% of the total calcium content, in mineralized waters even up to 40%.

Calcium is one of major components responsible for water hardness (for details see „Water hardness“).

Calcium virtually has no major effect on human health, although high water hardness is suspected of causing rheumatism while soft water affects teeth and causes hearth diseases and rachitis.

In general there is no limit value of calcium content in drinking water. WHO recommends the optimum content of 25 mg.l^{-1} and maximum per- missible content 250 mg.l^{-1} . Slovak state standard 75 7111 does not limit Ca content, but recommends that it should exceed 20 mg.l^{-1} .

The average calcium content in the Atlas's samples amounted to $83.36 \pm 56.85 \text{ mg.l}^{-1}$ and median was 78.12 mg.l^{-1} . The element's cha- racteristic bimodal distribution results from the fact that waters in the West Carpathian crystalline massifs and Neogene volcanic mountains contain less than 40 mg.l^{-1} Ca whereas groundwaters in the other rock environments typically have average calcium contents. Above-ave- rage contents are associated largely with lowland alluvial sediments and are caused by human activities or by higher CO_2 contents in ground- waters.

STRONCIUM (Sr)

(atómová hmotnosť 87,63)

Obsah stroncia v podzemných vodách sa všeobecne pohybuje v desatinách až stotínach mg.l^{-1} , ale v niektorých oblastiach možno nájsť aj relatívne vysoké koncentrácie, ktoré prekračujú hodnotu 1 mg.l^{-1} . Jeho obsah v morsej vode je 13 mg.l^{-1} . V soľankách sa nachádzajú rádovo stovky mg.l^{-1} stroncia a v ojedinelých prípadoch i nad 1500 mg.l^{-1} .

Prírodným zdrojom stroncia v podzemných vodách sú minerály (stroncianit a celestín) a procesy výmeny iónov prebiehajúce na ílových mineráloch. Rýchlosť procesov v rade prvkov alkalických zemín sa mení v súlade so znižovaním ich energie hydratácie: $\text{Me}^{1+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$. Sekundárnym zdrojom stroncia sú niektoré druhy odpadových vôd, najmä z anorganického priemyslu.

Stroncium má viacero stabilných izotopov, vyskytujúcich sa v prírode, z ktorých najdôležitejšie sú: ^{84}Sr , ^{86}Sr , ^{87}Sr a ^{88}Sr . Rádioaktívne izotopy ^{89}Sr a ^{90}Sr sú umelé, produkujú sa do prírodného prostredia z jadrových reaktorov a explózií nukleárných zbraní.

V podzemných vodách vystupuje stroncium prevažne vo forme jednoduchého iónu Sr^{2+} , len v oveľa menšej miere ako $[\text{SrSO}_4]^0$ a $[\text{SrCO}_3]^0$.

Obsah stroncia v pitnej vode nie je limitovaný u nás ani v zahraničí. V podzemných vodách nemá významnejší vplyv na ľudské zdravie, pretože koncentrácia stroncia je tu nízka. Na druhej strane sa však rádioaktívny nuklid ^{90}Sr pokladá za jeden z najnebezpečnejších produktov jadrového rozpadu, ktorý sa priamo inkorporuje do kostí a porušuje okolité tkanivo.

Priemerná koncentrácia stroncia vo vzorkovom materiáli atlasu je $0,33 \pm 0,32 \text{ mg.l}^{-1}$ a medián $0,27 \text{ mg.l}^{-1}$. Stroncium sa nachádza vo všetkých typoch podzemných vôd (len 29 nameraných hodnôt bolo pod detekčným limitom). Najnižšie obsahy sa viažu na podzemné vody neovulkanitov a kryštalínika Západných Karpát. Koncentrácia od $0,2 \text{ mg.l}^{-1}$ do $0,7 \text{ mg.l}^{-1}$, miestami však až nad 1 mg.l^{-1} je charakteristická pre karbonátové prostredie. Zvýšený podiel Sr v podzemných vodách má antropogénny pôvod. Platí to najmä v oblastiach nížin a medzihorských depresí, kde dosahuje jeho obsah až $8,8 \text{ mg.l}^{-1}$.

STRONTIUM (Sr)

(atomic weight 87.63)

Strontium concentrations in groundwaters generally vary from hundredths to tenths of mg.l^{-1} , but in some areas they may exceed 1 mg.l^{-1} . Sea water contains 13 mg.l^{-1} . Strontium contents in brines are largely several hundreds of mg.l^{-1} exceptionally even over 1500 mg.l^{-1} .

Natural sources of strontium in groundwater are minerals strontianite and celestine as well as ion-exchange processes in clay minerals. The intensity of the ion-exchange processes in alkaline earths essentially corresponds to the decline in their hydration energy: $\text{Me}^{1+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$. Some waste waters, mainly those of inorganic industry, are a secondary source of strontium.

Strontium has several stable naturally occurring isotopes, the most important of which are ^{84}Sr , ^{86}Sr , ^{87}Sr and ^{88}Sr . Radioactive isotopes ^{89}Sr and ^{90}Sr are man-made, released into natural environment from nuclear reactors and nuclear bomb explosions.

Strontium is present in groundwaters largely as simple ion Sr^{2+} , much more rarely as $[\text{SrSO}_4]^0$ and $[\text{SrCO}_3]^0$.

Strontium content in drinking water is limited neither in Slovakia nor in other countries. Strontium concentrations in groundwaters are low and therefore do not significantly affect human health. In contrast, radioactive nuclide ^{90}Sr which gets incorporated in bones and damages surrounding tissues ranks as one of the most dangerous fission products.

Average Sr concentration in the Atlas's samples was $0.33 \pm 0.32 \text{ mg.l}^{-1}$ and median amounted to 0.27 mg.l^{-1} . Strontium is present in virtually all kinds of groundwaters (only 29 analyses below detection limit). The lowest concentrations occur in groundwaters of Neogene volcanic rocks and the West Carpathian crystalline massifs. Concentrations between 0.2 and 0.7 mg.l^{-1} , locally even above 1 mg.l^{-1} are typical of carbonate environments of groundwater circulation. Reaching as much as 8.8 mg.l^{-1} , Sr contents in groundwaters in lowlands and intermontane depressions are frequently affected by human activities.

MANGÁN (Mn)

(atómová hmotnosť 54,94)

Mangán je bežnou a pomerne rovnomernou zložkou chemického zloženia podzemných vôd. Jeho obsah závisí od horninového prostredia a oxidačno-redukčných podmienok obehu. V podzemných vodách sa nachádza bežne okolo 0,02 mg.l⁻¹ tohto prvku, morská voda ho obsahuje 0,001–0,01 mg.l⁻¹. Môžu sa však vyskytovať aj pomerne vysoké koncentrácie, teda viac ako 10 mg.l⁻¹ a v niektorých prípadoch aj viac ako 150 mg.l⁻¹. Je to najmä v prípade kyslých vôd z ložísk niektorých sulfidických rúd.

Mangán sa do podzemných vôd dostáva z pôd a sedimentov, z mangánových rúd a z niektorých odumretých rastlinných častí. Antropogénnym zdrojom môžu byť odpadové priemyselné vody (metalurgia, chemický priemysel a pod.).

Mangán sa môže vyskytovať v rôznych oxidačných stupňoch od -3 do +7, pre prírodné vody však majú najväčší význam Mn²⁺, Mn³⁺ a Mn⁴⁺. V anoxických podmienkach je najstabilnejšou formou výskytu Mn²⁺. V závislosti od chemického zloženia vody a hodnôt pH sa môžu vyskytovať [Mn(H₂O)₆]²⁺, [Mn(OH)]⁺, [Mn(OH)₃]⁻ a [MnSO₄(aq)]⁰. Na rozdiel od Fe²⁺ je Mn²⁺ stabilnejší pri oxidácii a naopak náchylnejší na redukciu.

Mangán je dôležitý pre rastliny a živočíchy. V koncentráciách vyskytujúcich sa v podzemných vodách je zdravotne nezávadný. Významne, viac ako železo ovplyvňuje organoleptické vlastnosti vody. V koncentráciách väčších ako 0,15 mg.l⁻¹ nepriaznivo ovplyvňuje chuť vody a jeho nerozpustné vyššie oxidačné formy môžu sfarbovať materiály, ktoré prichádzajú s touto vodou do styku. Jeho prítomnosť sa môže nepriaznivo prejavíť premnožením mangánových baktérií. Vyskytli sa aj prípady neurotického vplyvu mangánu v prípade baníkov, ktorí boli vystavení dlhší čas pôsobeniu prachu s obsahom tohto prvku.

Smerná hodnota WHO pre obsah mangánu v pitnej vode je 0,1 mg.l⁻¹, rovnaká je aj medzná hodnota podľa STN 75 7111.

Priemerná koncentrácia mangánu vo vzorkovom materiáli atlasu je 0,09 ± 0,43 mg.l⁻¹. Hodnota mediánu vypočítaná z celého súboru je menšia ako detekčný limit použitej analytickej metódy, pretože nadpolovičný počet vzoriek nedosahuje hodnotu detekčného limitu (konvenčne môže byť medián 0,0025 mg.l⁻¹). Distribúcia mangánu veľmi pripomína distribúciu železa. Odlišnosti sú spôsobené zdrojom týchto prvkov. Anomálie sú rozšírené najmä v oblasti Záhorkej, Podunajskej a Východoslovenskej nížiny.

MANGANESE (Mn)

(atomic weight 54.94)

Manganese is a common and fairly evenly distributed component of groundwater chemistry. Its content is dependent on the rock environment and oxidation-reduction conditions along the circulation routes. Groundwaters usually contain around 0.02 mg.l⁻¹ Mn and sea water 0.001–0.01 mg.l⁻¹ Mn. However, groundwaters sometimes have much higher Mn concentrations – in excess of 10 mg.l⁻¹ or even over 150 mg.l⁻¹, largely in acid waters from sulphide deposits.

Manganese comes to groundwaters from soils and sediments, manganese ores and some decaying plant parts. Some industrial waste waters (smelting, chemical industry, etc.) may also contain manganese.

Manganese occurs in valences ranging from -3 to +7, but groundwaters are dominated by Mn²⁺, Mn³⁺ and Mn⁴⁺. Mn²⁺ is the most stable form under anoxic conditions. The presence of [Mn(H₂O)₆]²⁺, [Mn(OH)]⁺, [Mn(OH)₃]⁻ and [MnSO₄(aq)]⁰ depends on water chemistry and pH conditions. Unlike Fe²⁺, Mn²⁺ is more stable under oxidizing conditions and can be reduced more readily.

Manganese is important to plants and animals. It is neurotoxic, especially to miners who inhale manganese-bearing dust for a long time. Mn concentrations in groundwaters are medically harmless. It considerably influences organoleptic properties of water, more than iron does. Mn concentrations over 0.15 mg.l⁻¹ adversely affect water taste and its insoluble higher oxidation forms may colour objects that are in contact with this water. The element may also be responsible for the overpopulation of manganese bacteria.

Slovak standard No. 75 7111 permits up to 0.1 mg.l⁻¹ Mn in drinking water and so does WHO.

Manganese contents in the Atlas's samples averaged 0.09 ± 0.43 mg.l⁻¹. Median calculated from the whole population of samples is lower than the detection limit of the analytical method used as more than half of the samples yielded concentrations below the detection limit (median can be arbitrarily put at 0.0025 mg.l⁻¹). The distribution of manganese much resembles that of iron as both elements have similar properties. Some differences, however, result from the sources of these two elements. Mn anomalies are most widespread in the Záhorie, Danube and East Slovakian basins.

ŽELEZO (Fe)

(atómová hmotnosť 55,85)

Výskyt železa v podzemných vodách je veľmi častý v koncentráciách do desiatok mg.l^{-1} , všeobecne menej ako $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$, bežne $0,5\text{--}20 \text{ mg.l}^{-1}$. V morskej vode dosahuje obsah $0,002\text{--}0,02 \text{ mg.l}^{-1}$. Najvyššie koncentrácie železa sa zistili v kyslých vodách termálnych prameňov a vo výtokoch zo štôlní, ktoré obsahujú aj viac ako 6000 mg.l^{-1} železa.

Primárnym zdrojom železa v prírodných vodách sú amfibolity, pyrotín, pyrit, magnetit, siderit, hematit, ďalej oxidy, sulfidy, karbonáty a ílové minerály obsahujúce železo. Železo sa z týchto minerálov dostáva do roztoku kombináciou chemických a biochemických procesov. Jeho sekundárnym zdrojom sú odpadové priemyselné vody a všetky železné a oceľové rozvody, vrty, vodné rezervoáre a pod.

Železo sa vyskytuje v podzemných vodách v dvojmocnej alebo trojmocnej forme. V anoxickom prostredí vystupuje v oxidačnom stupni II a v oxickom prostredí v oxidačnom stupni III. Vo vodách môže byť prítomné v rozpustnej aj nerozpustnej forme, čo závisí od hodnoty pH, oxidačno-redukčného potenciálu a prítomnosti komplexotvorných látok anorganického aj organického pôvodu. Rozpusťnosť $\text{Fe(OH)}_2(\text{s})$ je podstatne väčšia ako rozpusťnosť $\text{Fe(OH)}_3(\text{s})$. Železo sa nachádza v tkanive takmer všetkých organizmov.

Odporúčanie WHO nenavrhuje nijakú smernú hodnotu koncentrácie železa v pitnej vode. Pri obsahoch okolo $0,3 \text{ mg.l}^{-1}$ sa železo po kontakte s atmosférou vyzráža a spôsobuje charakteristické sfarbenie vody, ktoré je závažným vzhľadovým nedostatkom. STN 75 7111 uvádza medznú hodnotu pre obsah železa $0,3 \text{ mg.l}^{-1}$.

V podzemných vodách vzorkového materiálu atlasu je priemerná hodnota obsahu železa $0,1 \pm 0,78 \text{ mg.l}^{-1}$ a medián $0,01 \text{ mg.l}^{-1}$. Všeobecne možno povedať, že distribúcia železa v podzemných vodách závisí najmä od oxidačno-redukčných podmienok v horninovom prostredí. Z toho vyplýva na jednej strane výskyt 8100 hodnôt pod detekčným limitom (vyjadrené v monoprvkovej mape bodovou značkou) a na druhej strane lokálne, často aj regionálne, anomálie koncentrácie železa spôsobené prírodnými aj antropogénnymi vplyvmi. Tieto sú viazané hlavne na oblasti nížin (Záhorská nížina, Podunajská nížina) a vnútrohorské depresie vyplnené sedimentami neogénu a paleogénu, v ktorých sú v kolektoroch podzemných vôd vytvorené redukčné podmienky. Vysoké obsahy železa sú často doprevádzané zvýšenými koncentraciami mangánu, ktorý má podobné geochemické vlastnosti.

IRON (Fe)

(atomic weight 55.85)

Iron concentrations in groundwaters very frequently attain tens of mg.l^{-1} , commonly $0.5\text{--}20 \text{ mg.l}^{-1}$, rarely less than 0.5 mg.l^{-1} . Sea water contains $0.002\text{--}0.02 \text{ mg.l}^{-1}$. The highest iron concentrations (over 6000 mg.l^{-1}) have been noted in acid thermal springs and effluent from mine adits.

Primary sources of iron in natural waters include amphiboles, pyrrhotite, pyrite, magnetite, siderite, hematite, other iron-bearing oxides, sulphides, carbonates and clay minerals. From these minerals, iron is liberated into solution by a combination of chemical and biochemical processes. Secondary sources of iron are industrial waste waters and virtually all iron and steel pipes, drillholes, water reservoirs, etc.

Iron in groundwaters is di- and trivalent. The former is present in anoxic environments and the latter in oxidizing ones. Iron may occur in water either in soluble or insoluble forms depending on pH, oxidation-reduction potential and the presence of complex-forming agents of inorganic and organic origin. $\text{Fe(OH)}_2(\text{s})$ solubility is much higher than that of $\text{Fe(OH)}_3(\text{s})$. Iron is found in tissues of virtually all organisms.

WHO considers iron as harmless to human health and therefore does not limit iron concentrations whatsoever. When contacted by air, iron contents in water around 0.3 mg.l^{-1} precipitate and give rise to a characteristic coloration of water that is undesirable by drinking, cooking, washing, etc. Slovak standard No. 75 7111 permits the maximum iron content in drinking water 0.3 mg.l^{-1} .

Average content in the Atlas's samples was $0.1 \pm 0.78 \text{ mg.l}^{-1}$ and median 0.01 mg.l^{-1} Fe. Iron distribution in groundwaters is generally controlled by oxidation-reduction conditions in the rock environment along circulation routes. As a result, 8100 analyses were below the detection limit (marked by a point symbol on the one-element map) and on the other hand local, often regional, anomalies reflected local conditions or natural and man-made character. These occur mostly in lowlands (Záhorie and Danube Lowlands) and intramontane depressions filled with Neogene and Paleogene sediments whose aquifers have reducing conditions. High iron contents are often associated with increased concentrations of manganese which has similar geochemical properties.

FLUORIDY (F)

(atómová hmotnosť 18,998)

Koncentrácia fluoridov v prírodných vodách je obyčajne nižšia ako $1,0 \text{ mg.l}^{-1}$, hoci v niektorých prípadoch dosahuje ich obsah až niekoľko desiatok mg.l^{-1} . Fluór je v geologickom prostredí prítomný v takých mineráloch ako sú fluorit (CaF_2) a apatit ($\text{Ca}_5(\text{Cl}, \text{F}, \text{OH})(\text{PO}_4)_3$). Ich zvetrávaním sa môžu uvoľňovať do roztokov fluoridy, avšak len v nepatrnom množstve. Do vody sa môžu dostať z priemyslu. Kryolit (Na_3AlF_6) sa napríklad používa pri elektrolytickej výrobe hliníka. Zdrojom fluoridov v podzemných vodách môže byť aplikácia fosfátových hnojív.

Fluoridy sa vyskytujú vo vode ako F^- anión. Vo vode tvoria komplexy s mnohými kationmi, vrátane hliníka, berylia a iónov železa. Rozpustené fluoridy môžu reagovať s vápnikom, pričom sa formuje fluorit, ktorého koeficient rozpustnosti je $10^{-10.4}$. Vyzrážavanie fluoritu môže pôsobiť ako kontrolný mechanizmus limitujúci množstvo fluoridov v podzemných vodách v prípade, ak je v roztoku prítomný rozpustený vápnik. Známa je aj vlastnosť fluoridov vstúpať do iónovymenných procesov. Dobrým sorbentom je gibbsit, kaolinit a hallozit. Adsorpcia F^- je intenzívnejšia pri nižších hodnotách pH.

Fluoridy sú potrebné pre správny rast zubov, avšak ich prebytok nad limitné množstvo už môže naopak spôsobovať zubný kaz alebo mať až toxické účinky. Z hľadiska ich preventívneho, pozitívneho pôsobenia proti kazivosti zubov sa podľa STN 75 7111 odporúča koncentrácia fluoridov v pitnej vode do $0,8\text{--}1,0 \text{ mg.l}^{-1}$, ak nie je zabezpečený príjem fluoridov iným spôsobom.

Limitné množstvo podľa STN 75 7111 *Pitná voda* je $1,5 \text{ mg/l}$ (to isté platí podľa WHO).

Na území Slovenska v dôsledku mineralogicko-petrografického charakteru hornín nie sú podmienky na mobilizovanie fluoridov do podzemných vôd z primárnych zdrojov. Z mapy distribúcie koncentrácie hodnôt fluoridov je zrejmé, že približne polovica vzoriek obsahovala fluoridy v množstvách menších ako bol detekčný limit ($0,1 \text{ mg.l}^{-1}$). Tieto podlimitné koncentrácie sa viažu bezprostredne na podzemné vody s celkovou mineralizáciou do $250\text{--}300 \text{ mg.l}^{-1}$. Priemerná koncentrácia fluoridov z celého súboru predstavuje $0,12 \pm 0,12 \text{ mg.l}^{-1}$ a medián $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$. Iba približne 21 % vzoriek malo koncentráciu fluoridov $0,18 \text{ mg.l}^{-1}$ alebo vyššiu. Maximálna zistená koncentrácia bola $4,0 \text{ mg.l}^{-1}$, avšak ako ojedinelá hodnota. Zvýšené a maximálne koncentrácie sa viažu na oblasti juhovýchodných kotlín, juhovýchodnej časti Podunajskej nížiny a na Východoslovenskú nížinu.

FLUORIDES (F)

(atomic weight 18.998)

Fluoride concentrations in natural waters are usually below 1.0 mg.l^{-1} , but sometimes they attain several tens of mg.l^{-1} . In rocks, fluorine is bound to minerals, such as fluorite (CaF_2) and apatite ($\text{Ca}_5(\text{Cl}, \text{F}, \text{OH})(\text{PO}_4)_3$). In the course of weathering, these minerals release fluorides but only in negligible amounts. Waters are also contaminated by industrial waste containing hydrogen fluoride acid. For example, cryolite (Na_3AlF_6) is used as an agent facilitating aluminium electrolysis. Application of phosphate fertilizers may be another source of fluorides in groundwaters.

Fluorides occur in groundwaters in the form of F^- anion. In water they create complexes with a number of cations including iron ions, aluminium and beryllium. Dissolved fluorides can react with calcium to form fluorite whose dissolution product is $10^{-10.4}$. Fluorite precipitation may reduce the amount of fluorides in groundwaters provided that calcium is available because fluorides are known to enter into ion-exchange processes. Gypsum, kaolinite and halloysite are good sorbents as well. F^- adsorption is more intensive at lower pH values.

Children need fluorides for proper tooth growth, but on the other hand fluoride surplus may cause tooth defects. Slovak standard No. 75 7111 recommends that drinking water should contain $0.8\text{--}1.0 \text{ mg.l}^{-1}$ fluorides, unless fluoride intake from a different source is ensured.

Fluoride concentrations are important also from a hygienic point of view. Slovak standard No. 75 7111 and WHO specify the highest permissible fluoride content in potable water of 1.5 mg.l^{-1} . Owing to the mineralogic-petrographic character of rocks in Slovakia, fluorides cannot be released to groundwaters from primary sources. The map of fluoride distribution indicates that its content in roughly one half of samples was below the detection limit of the analytical method used (0.1 mg.l^{-1}). The concentrations below detection limit occur in groundwaters whose T.D.S. attains $250\text{--}300 \text{ mg.l}^{-1}$. Average fluoride content in the Atlas's samples was $0.12 \pm 0.12 \text{ mg.l}^{-1}$ and median 0.1 mg.l^{-1} . Only about 21 % of samples contained at least 0.18 mg.l^{-1} . The maximum concentration was 4.0 mg.l^{-1} , but it is an exceptional value. The increased and maximum concentrations occur in basins in southern Slovakia, southeastern Danube Basin and East Slovakian Basin.

CHLORIDY (Cl)

(molekulová hmotnosť 35,453)

Hoci chlór môže existovať v mnohých oxidačných stupňoch, pre prírodné vody je významné iba jeho vystupovanie vo forme chloridových aniónov Cl^- . Viac než tri štvrtiny celkového množstva chlóru v zemskej kôre, hydrosfére a atmosfére sa nachádza v oceánskej vode ako chloridový anión Cl^- . Chloridy môžu z horninového prostredia primárne vznikáť iba v nepatrnej miere napr. zo sodalitu alebo apatitu, ešte menej z biotitu a amfibolu a z inklúzií v niektorých mineráloch. Oveľa významnejším zdrojom ich výskytu vo vodách sú evapority, najmä minerál halit a reliktné morské vody. Chloridy sú prítomné aj v zrážkovej vode v dôsledku fyzikálnych procesov, pri ktorých sa do ovzdušia dostávajú kvapky morskej vody. Takto sa časť NaCl -zložky transportuje z oceánskeho prostredia a pobrežných zón až nad kontinent, kde ovplyvňuje kvalitu povrchových a podzemných vôd.

Chloridy sa v bežných prírodných vodách vyskytujú v relatívne nízkych koncentráciách, zvyčajne nižších ako 100 mg.l^{-1} . Ako kontaminant môžu byť produktom širokej škály ľudskej činnosti (priemyselné odpadové vody, komunálny odpad, používanie organických hnojív v poľnohospodárstve, solenie ciest a pod.). Chlór je navyše zložkou halogenovaných organických zlúčenín používaných v priemyselných rozpúšťadlách a v pesticídoch.

Koncentráciu chloridov v pitnej vode stanovuje STN 75 7111 medznou hodnotou 100 mg.l^{-1} . Ak je však táto koncentrácia ovplyvnená geologickým charakterom prostredia, je možné pripustiť v pitných vodách až hodnotu 250 mg.l^{-1} . Štandard WHO pre pitné vody koncentráciu chloridov nelimituje.

Regionálnu distribúciu koncentrácie chloridov v podzemných vodách na území Slovenska charakterizuje základný fakt, že vo vodách plytko podpovrchových obehov v horninovom prostredí kryštalinika, mezozoika, neovulkanitov, ílovcov a pieskocov paleogénu (horské oblasti) dosahuje táto koncentrácia prevažne hodnoty typické aj pre zrážkové vody ($1-3 \text{ mg.l}^{-1}$). V týchto oblastiach sa vyššie koncentrácie ($>20 \text{ mg.l}^{-1}$) vyskytujú najmä v znečistených vodách v intravilánoch obcí. V podzemných vodách fluvialných a deluvialných sedimentov v údoliach riek a v nížinných oblastiach celého Slovenska pozorujeme významný nárast koncentrácie chloridov. Priemerná hodnota pre celý súbor z územia Slovenska je $29,06 \pm 43,3 \text{ mg.l}^{-1}$ s mediánom $9,4 \text{ mg.l}^{-1}$, v oblastiach so zjavnými antropogénnymi vplyvmi sú však tieto koncentrácie zriedkakedy nižšie ako 20 mg.l^{-1} . Prevažujú tu koncentrácie $30-120 \text{ mg.l}^{-1}$.

CHLORIDES (Cl)

(molecular weight 35.453)

Although present in many oxidation states, the only chlorine form significant for natural waters is chloride anions Cl^- . The Cl^- anions in sea water account for more than three quarters of total chlorine content in the earth's crust, hydrosphere and atmosphere. Only negligible amounts of chlorides can be released primarily from a rock environment, e.g. from sodalite or apatite, even less from biotite and amphibole and from inclusions in some minerals. Much more chlorides are related to waters from evaporites, mainly halite, and from connate waters. Chlorides are present in meteoric water as a result of physical processes when sea-water drops are blown into the atmosphere. Some NaCl is thus transported from seas and coastline zones inland where it affects the quality of surface and ground waters alike.

Chloride concentrations in common natural waters are fairly low, mostly below 100 mg.l^{-1} . Chloride contamination is produced by a wide variety of human activities through industrial waste waters, household wastes, using organic fertilizers in agriculture and road salting. Furthermore, chlorine is part of halogenated organic compounds in industrial solvents and pesticides.

According to Slovak state standard No. 75 7111, potable waters cannot contain more than 100 mg.l^{-1} chlorides. Nevertheless, chloride concentrations up to 250 mg.l^{-1} are tolerated provided that they are caused by geological factors. WHO standards for drinking water do not limit chloride concentrations.

Regional distribution of chloride concentrations in Slovakia's groundwaters reflects the essential fact that near-surface waters circulating in the crystalline massifs, Mesozoic rocks, Neogene volcanics, Paleogene claystones and sandstones (in mountain areas) largely display chloride concentrations typical of meteoric waters ($1-3 \text{ mg.l}^{-1} \text{ Cl}$). Higher concentrations ($>20 \text{ mg.l}^{-1}$) in these regions typically mark polluted waters in and near villages and towns. Chloride concentrations in ground waters bound to fluvial and deluvial sediments in river valleys and lowlands throughout Slovakia have considerably increased. The average content in the Atlas's samples was $29.06 \pm 43.3 \text{ mg.l}^{-1} \text{ Cl}$ and median 9.4 mg.l^{-1} , but in the above-mentioned areas obviously affected by man-made pollution the concentrations rarely drop below 20 mg.l^{-1} , mostly ranging from 30 to $120 \text{ mg.l}^{-1} \text{ Cl}$.

DUSIČNANY (NO₃)

(molekulová hmotnosť 62,004)

Dusík sa vyskytuje v prírodných vodách nielen v oxidovanej i redukovanej, ale aj v elementárnej forme (plyn N₂). Všeobecné formy anorganického dusíka zahŕňajú dusičnany NO₃⁻, dusitany NO₂⁻, plynný dusík N₂, amónium NH₄⁺ a kyanidy CN⁻. Vo forme aminokyselín je podstatným prvkom organickej hmoty dusík.

Zdrojom sekundárneho znečistenia podzemných vôd zlúčeninami dusíka sú najmä komunálne odpadové vody, živočíšne odpady a hnojivá. Dusičnany majú len veľmi slabé komplexotvorné vlastnosti a vyskytujú sa v prírodných vodách prevažne v jednoduchej iónovej forme, ako NO₃⁻. V prírodných vodách sa obsah dusičnanov mení v závislosti od vegetačného obdobia.

Nadlimitná koncentrácia dusičnanov v pitnej vode môže spôsobiť methemoglobinémiu dojčiat. Za limitné (medzná hodnota) sa v STN 75 7111 pokladajú koncentrácie dusičnanov 50 mg.l⁻¹ a vyššie (t. j. 10 mg.l⁻¹ N podľa WHO), pre malé deti sa však za nebezpečné pokladajú už hodnoty 15 mg.l⁻¹. Hodnotu koncentrácie dusitanov v pitnej vode limituje STN 75 7111 koncentráciou 0,1 mg.l⁻¹, štandardy WHO ju nelimitujú. Dusičnany vykazujú nepriame toxické účinky a podľa STN 75 7111 je prijateľný denný príjem 4 až 5 mg.l⁻¹ telesnej hmotnosti a podiel príjmu pitnou vodou priemerne 30% prijateľného denného príjmu. Pri zistení dusitanov v podzemnej vode treba prihliadať aj na obsah ďalších redukujúcich zložiek (Fe²⁺ a pod.), kontamináciu, pôvod vody a spôsob jej ochrany.

Distribúcia hodnôt koncentrácie dusičnanov v podzemných vodách na území Slovenska má v zásade tie isté črty ako v prípade chloridov a síranov, rozdiely v súvislosti s horskými a nížinnými resp. kotlinovými terénmi sú však najvýraznejšie. Súvisí to s vysokými poľnohospodárskymi aktivitami v uvedených oblastiach, z ktorých najväčším plošným zdrojom dusičnanov je aplikácia dusíkatých hnojív.

Priemerná koncentrácia dusičnanov v podzemných vodách celého súboru predstavuje 36,17 ± 71,25 mg.l⁻¹ a medián iba 8,8 mg.l⁻¹. Je to dôsledok veľmi špecifickej distribúcie hodnôt celého súboru, keďže takmer tretina vzoriek vykazovala hodnoty nižšie ako 3 mg.l⁻¹ a až takmer 55% vzoriek malo koncentrácie NO₃ nižšie alebo rovné 11,3 mg.l⁻¹. Tieto nižšie koncentrácie sa bezvýhradne viažu na horské oblasti a v niektorých prípadoch (najmä v prípade rieky Dunaj) na príbrežnú zónu infiltrácie povrchových vôd.

NITRATES (NO₃)

(molecular weight 62.004)

Nitrogen naturally occurs in an oxidated, reduced and elementary form (gas N₂). Common forms of anorganic nitrogen comprise nitrates NO₃⁻, nitrites NO₂⁻, nitrogen gas N₂, ammonium NH₄⁺ and cyanides CN⁻. Nitrogen in the form of amino acids is an essential component of organic matter.

Groundwaters are polluted by nitrogen compounds from household waste waters, animal wastes, but chiefly fertilizers. Rarely forming complexes, nitrates mostly occur in natural waters as simple NO₃⁻ ions. Nitrate content in natural waters varies depending on the vegetation season.

Nitrate concentrations in drinking water exceeding permissible limits may cause methemoglobinemia of babies. Slovak state standard No. 75 7111 permits 50 mg.l⁻¹ (WHO only 10 mg.l⁻¹ N), but concentrations as little as 15 mg.l⁻¹ are considered dangerous for little children. Nitrite concentrations in drinking waters are limited by the Slovak standard No. 75 7111 to 0.1 mg.l⁻¹, but WHO does not limit them whatsoever. Nitrates have indirect toxic effects and therefore their daily takeup is limited by the standard No. 75 7111 to 4–5 mg per 1 kg of body weight of which no more than 30% should come from drinking water. Nitrites are assessed with regard to the contents of other reducing components (such as Fe²⁺), water contamination, origin and mode of protection.

The distribution of nitrates in Slovak groundwaters is similar to those of chlorides and sulphates, but displays biggest differences between mountains on the one hand and lowlands and basins on the other hand. This results from intensive agriculture in the latter areas in which the most extensive areal pollution has been caused by nitrogen fertilizers.

Nitrate concentrations in all groundwater samples averaged 36.17 ± 71.25 mg.l⁻¹ with median as low as 8.8 mg.l⁻¹. The latter results from an extremely specific distribution of nitrate contents as nearly 1/3 of samples contained less than 3 mg.l⁻¹ and almost 55% of them contained less than 11.3 mg.l⁻¹ NO₃. The low concentrations occur exclusively in mountain areas and (mainly in the case of River Danube) in near-bank zone of me-surface-water infiltration.

SÍRANY (SO₄)

(molekulová hmotnosť 96,06)

Síra a jej zlúčeniny sa dostávajú do prírodného prostredia ako jeden z dôsledkov zvetrávania veľkého počtu minerálov obsahujúcich síru. Môžu sa uvoľňovať predovšetkým pri oxidácii hornín obsahujúcich pyrit, pričom mikroorganizmy účinkujú ako katalyzátor oxidácie. Ďalším významným zdrojom sulfátov v sedimentárnych horninách je sadrovec a anhydrit. Sekundárnym zdrojom síranov v podzemných vodách môže byť spracovanie sulfidických rúd a spaľovanie fosilných palív, ktoré vždy obsahujú určité množstvo síry. Síra sa v životnom prostredí vyskytuje vo valenčnom stave od S⁻² do S⁺⁶. Najstabilnejšie sú dve oxidované formy HSO₄⁻ a SO₄²⁻ a tri redukované formy S²⁻, HS⁻ a H₂S (hydratovaný).

Koncentrácia síranov sa v prírodných vodách pohybuje od desiatín a jednotiek mg.l⁻¹ (zrážkové vody) cez najbežnejšie koncentrácie 10–40 mg.l⁻¹ (nízko a stredne mineralizované vody kryštalických a karbonatických horninových komplexov) až po 2,2 g.l⁻¹ v prípade nasýtenia podzemných vôd v styku s akumuláciami sadrovca.

STN 75 7111 limituje koncentráciu síranov pitnej vody medznou hodnotou 250 mg.l⁻¹, štandardy WHO ju však nelimitujú. Možno pripustiť prekročenie až na hodnotu 350 mg.l⁻¹ s uvážením prítomnosti ďalších makrozložiek, najmä Mg.

Stredné hodnoty koncentrácie síranov v podzemných vodách celého územia dosahujú aritmetický priemer 73,57 ± 89,6 mg.l⁻¹ a medián 42,75 mg.l⁻¹.

Regionálna distribúcia hodnôt koncentrácie síranov v podzemných vodách na území Slovenska má obdobné črty ako v prípade chloridov. Na rozdiel od nich však sírany majú na našom území aj geogénny zdroj. V hydrogeologických štruktúrach karbonického mezozoika sa podzemné vody často dostávajú do styku s polohami sadrovcov resp. anhydritov a vtedy môže koncentrácia síranov dosiahnuť aj hodnotu stoviek mg.l⁻¹. V horských oblastiach, ktoré nie sú významnejšie postihnuté znečistením a sírany tu majú prevažne petrogénny charakter, pohybuje sa koncentrácia síranov v podzemných vodách v rozsahu od 5 do 40 mg.l⁻¹. Vyššie koncentrácie ako 50 mg.l⁻¹ sú už charakteristické pre viac či menej znečistené podzemné vody, maximálne hodnoty (vyššie 1 g.l⁻¹) sú typické pre najviac znečistené prvé zvodnené horizonty v oblasti bratislavskej aglomerácie, Záhorskej nížiny, Podunajskej nížiny, stredného a dolného Ponitria a Považia, dolného Hrona, juhoslovenských kotlín, Liptovskej, Popradskej a Košickej kotliny a Východoslovenskej nížiny.

SULPHATES (SO₄)

(molecular weight 96.06)

Sulphur and its compounds are released into natural environment by weathering of numerous minerals containing this element. This applies chiefly to pyrite which, when exposed to oxidation, releases sulphates. The process may be aided by microorganisms which act as an oxidation catalyst and agent. Gypsum and anhydrite are further important sources of sulphates.

Secondary sources of sulphates in groundwaters comprise smelting of sulphidic ores and burning of fossil fuels which always contain some sulphur. Sulphur occurs in nature in valences S⁻² to S⁺⁶. Two oxidated forms HSO₄⁻ and SO₄²⁻ three reduced forms S²⁻, HS⁻ and H₂S (hydrated) are the most stable.

Sulphate concentrations in natural waters range from tenths to several mg.l⁻¹ in meteoric waters through 10–40 mg.l⁻¹ in low- and medium-mineralized waters in crystalline and carbonate rocks to 2.2 g.l⁻¹ in groundwaters dissolving gypsum occurrences.

Slovak state standard No. 75 7111 for drinking water permits sulphate concentrations up to 250 mg.l⁻¹ whereas WHO does not limit them at all. With respect to other macrocomponents, up to 350 mg.l⁻¹ could be tolerated.

Mean values of sulphate concentrations in groundwaters of the whole investigated territory have arithmetic mean 73.57 ± 89.6 mg.l⁻¹ and median 42.75 mg.l⁻¹.

The regional distribution of sulphates in groundwaters in Slovakia bears the same signs as that of chlorides. The only difference is that sulphates in Slovakia have also a geogenic source as groundwaters in hydrogeologic structures in Mesozoic carbonates often contact gypsum and/or anhydrite layers which can increase sulphate concentrations in groundwaters to several hundreds of mg.l⁻¹. In essentially unpolluted mountain areas where sulphates are largely of petrogenic character their concentrations in groundwaters vary from 5 to 40 mg.l⁻¹. In contrast, concentrations above 50 mg.l⁻¹ are characteristic of more or less polluted groundwaters. The maximum sulphate concentrations (above 1 g.l⁻¹) typically occur in the most contaminated aquifers in the Bratislava area, Záhorie Basin, Danube Basin, central and lower Nitra and Váh Basins, lower Hron Basin, basins in southern Slovakia, Liptov, Poprad and Košice Basins as well as East Slovakian Basin.

FOSFOREČNANY (PO₄)

(atómová hmotnosť 94,971)

Fosfor sa v prírode vyskytuje vo viacerých valenčných stavoch, ale pre prírodné vody je významný iba +5-valenčný stav. Fosfor rozpustený vo vode sa vyskytuje vo forme kyseliny fosforečnej H₃PO₄ a jej disociačných produktov, iónov H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻ a PO₄³⁻. Pomer, v akom sa v roztoku nachádzajú, závisí od hodnoty pH. Rozpusťné zlúčeniny fosforu sa veľmi intenzívne sorbujú do pôdy, preto má fosfor vo všeobecnosti veľmi nízku mobilitu v podzemnej vode. V alkalických pôdach môže reagovať s CaCO₃ pri formovaní minerálu hydroxyapatitu Ca₅(PO₄)₃(OH).

Hoci je fosfor v zemskej kôre veľmi hojný, jeho koncentrácie v prírodných vodách bývajú veľmi nízke, iba niekoľko desiatin mg.l⁻¹, čo nie je len dôsledok veľmi nízkej rozpustnosti anorganických zlúčenín tohto prvku, ale aj jeho zachytávania v biosfére ako významného nutrientu. Z geochemického hľadiska je v zóne hypergenézy významná adsorbcia fosforečnanových iónov oxidmi železa a mangánu, čo takisto limituje výskyt vyšších koncentrácií fosforečnanov v prírodných vodách.

Fosforečnany sa uvoľňujú do životného prostredia najmä z minerálnych hnojív, živočíšnych odpadov, odpadových vôd, detergentov a insekticídov.

Norma STN 75 7111 *Pitná voda* nelimituje koncentráciu fosforečnanov v pitnej vode, podobne ani štandardy WHO.

Distribúcia hodnôt koncentrácie fosforečnanov v podzemných vodách na území Slovenska má podobné črty ako v prípade chloridov a síranov, t. j. vyššie koncentrácie sa bezprostredne viažu na najviac kontaminované podzemné vody so zvýšenou celkovou mineralizáciou. Priemerná hodnota koncentrácie fosforečnanov dosiahla 0,21 ± 1,09 mg.l⁻¹ a medián 0,005 mg.l⁻¹, čo je úroveň detekčného limitu použitej analytickej metódy. Koncentráciu na úrovni detekčného limitu alebo pod nim vykazovalo viac ako 51 % vzoriek vôd, v prípade ďalších približne 45 % vzoriek sa obsah PO₄ pohyboval v rozmedzí od 0,01 do 1,0 mg.l⁻¹. Vyššie hodnoty (nad 1 mg.l⁻¹) boli už oveľa zriedkavejšie, pričom maximálne koncentrácie fosforečnanov dosahovali vyše 4 mg.l⁻¹.

Distribúcia hodnôt koncentrácie fosforečnanov zjavne dokumentuje rozsah a intenzitu znečistenia vôd na našom území, keďže významnejší geogénny zdroj fosforečnanov tu neexistuje.

PHOSPHATES (PO₄)

(molecular weight 94.971)

Phosphorus naturally occurs in several valences, but only valence +5 is significant for natural waters. Phosphorus dissolved in water forms phosphoric acid H₃PO₄ and its dissociation products – ions H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻ and PO₄³⁻. The ratio of these ions in the solution is controlled by pH. Soluble phosphorus compounds readily get sorbed in soil and therefore the element is generally very little mobile in groundwaters. In alkaline soils it may react with CaCO₃ to create hydroxyapatite Ca₅(PO₄)₃(OH).

Though very abundant in the earth's crust, phosphorus contents in natural waters are usually as low as several tenths of mg/l due to the limited solubility of its anorganic compounds and its interception by the biosphere. From a geochemical point of view, it is noteworthy that phosphate ions are adsorbed by iron and manganese oxides in the hypergene zone, a phenomenon which further lowers phosphate concentrations in natural waters.

Phosphates are released to the environment chiefly from mineral fertilizers, animal wastes, waste waters, detergents and insecticides.

Neither Slovak standard No. 75 7111 nor WHO limit phosphate contents in drinking water.

Phosphate distribution in Slovakia's groundwaters is similar to those of chlorides and sulphates, i.e. higher concentrations occur in the worst contaminated groundwaters with increased T.D.S. The phosphate concentrations averaged 0.21 ± 1.09 mg.l⁻¹ and their median was equal to the detection limit of the analytical method used (0.005 mg.l⁻¹). 51 % of water samples had phosphorus contents below or at the detection limit. Another roughly 45 % of samples contained between 0.01 and 1 mg.l⁻¹ P. Contents above 1 mg.l⁻¹ were rare, the maximum ones exceeding 4 mg.l⁻¹.

The distribution of phosphate contents clearly illustrates the extent and degree of water pollution in Slovakia as no major geogenic sources of this element are known here.

HYDROGÉNUHLIČITANY (HCO_3^-)

(molekulová hmotnosť 61,017)

Hydrogénuhličitaný sú bežnou súčasťou chemického zloženia podzemných vôd, dokonca pri nízko mineralizovaných vodách prevládajú nad ostatnými prítomnými aniónmi. S rastúcou hodnotou celkovej mineralizácie sa v poradí kvantitatívneho zastúpenia stávajú druhým alebo tretím aniónom za síranmi, resp. aj za chloridmi. Ich obsah v prírodných vodách sa pohybuje pod hodnotou 500 mg.l^{-1} . V prípade sýtenia podzemných vôd CO_2 môže koncentrácia HCO_3^- prevyšovať hodnotu $1\,000 \text{ mg.l}^{-1}$. V morskej vode je obsah hydrogénuhličitanov 142 mg.l^{-1} .

Hlavným prírodným zdrojom hydrogénuhličitanov v podzemných vodách je rozpúšťanie vápencov a dolomitov akcelerované sýtením vôd CO_2 z rôznych zdrojov.

Okrem jednoduchých iónov HCO_3^- sú hydrogénuhličitaný prítomné vo vyššie mineralizovaných vodách aj v iónových asociátoch, najmä $[\text{CaHCO}_3]^+$, $[\text{MgHCO}_3]^+$, $[\text{MnHCO}_3]^+$ a iné. Pri zahrievaní sa menia na vodnú paru, oxid uhličitý a karbonáty. Práve karbonáty najmä s Ca a Mg vytvárajú tzv. karbonátový inkrust, ktorý znižuje prenos tepla a znižuje priemer rozvodového potrubia. Na druhej strane však tenký karbonátový inkrust vytvorený v pažniciach hydrogeologických vrtov chráni pažnice pred koróziou.

Hydrogénuhličitaný priaznivo ovplyvňujú chuť vody a ich prítomnosť v pitnej vode je žiaduca. Podľa STN 75 7111 by mala byť koncentrácia HCO_3^- v pitnej vode väčšia ako $0,8 \text{ mmol.l}^{-1}$.

Priemerný obsah hydrogénuhličitanov v podzemných vodách vzorkovaného materiálu atlasu je $267,4 \pm 171,1 \text{ mg.l}^{-1}$ a medián $262,4 \text{ mg.l}^{-1}$. Z hľadiska celkovej distribúcie sa hodnoty nižšie ako priemerné viažu najmä na prostredie kryštalinika a neovulkanitov. Obsahy vyššie ako priemerné sú charakteristické najmä pre horninové prostredie mezozoika, paleogénu, neogénu a kvartéru a sú zväčša podmienené vyšším obsahom CO_2 v obehových cestách podzemných vôd. Šesť hodnôt nedosahujúcich detekčný limit reprezentuje vzorky podzemných vôd z výtokov štôlní síranového charakteru s extrémne nízkymi hodnotami pH (2,39–4,0). V podzemných vodách s hodnotami pH > 8,3, sú prítomné popri HCO_3^- iónoch aj CO_3^{2-} , resp. OH^- ióny, čo je bežný prípad v karbonátových vodách Západných Karpát hlbších obehov.

BICARBONATES (HCO_3^-)

(molecular weight 61.017)

Bicarbonates commonly occur in groundwaters, in low-mineralized ones they even prevail over the other anions. With increasing T.D.S. they are replaced by sulphates and then also by chlorides as the most abundant anions. Bicarbonate contents in natural waters are below 500 mg.l^{-1} . In groundwaters saturated by CO_2 , HCO_3^- concentrations may exceed $1\,000 \text{ mg.l}^{-1}$. Bicarbonate content in sea water is 142 mg.l^{-1} .

The main natural source of bicarbonates in groundwaters is the dissolution of limestone and dolomite accelerated by CO_2 released to the waters from various sources.

Aside from simple ions HCO_3^- , bicarbonates in higher-mineralized waters are contained also in ion associates, notably $[\text{CaHCO}_3]^+$, $[\text{MgHCO}_3]^+$, $[\text{MnHCO}_3]^+$ and others.

When heated, bicarbonates are decomposed into water vapour, carbon dioxide and carbonates. The latter, mainly Ca and Mg carbonates, are deposited as so-called carbonate incrustations in pipes and thus reduce heat transfer and pipe diameter. On the other hand, carbonate incrustations on the casing of hydrogeologic wells protect them from corrosion.

Bicarbonates improve the taste of water and consequently their presence in water is desirable. According to Slovak standard No. 75 7111, HCO_3^- concentration in drinking water should be above 0.8 mmol.l^{-1} .

Average bicarbonate content in the Atlas's groundwaters is $267.4 \pm 171.1 \text{ mg.l}^{-1}$ and median 262.4 mg.l^{-1} . Below-average concentrations are associated predominantly with crystalline massifs and Neogene volcanics. Above-average ones are characteristic of the Mesozoic, Paleogene, Neogene and Quaternary are caused by higher CO_2 contents in groundwater circulation routes. In six groundwater samples of sulphate type, with extremely low pH (2.39–4.0), which were taken from the tunnels, the measured values did not reach the detectability limit. In the groundwaters with pH values over 8.3 the CO_3^{2-} and the OH^- ions occur besides of the HCO_3^- ions. This is a typical feature of the Western Carpathian carbonate, deep circuit waters.

ANTIMÓN (Sb)

(atómová hmotnosť 121,75)

Antimón reprezentuje prvok, ktorý sa vyskytuje v prírodných podmienkach v stopových koncentráciách. Väčšie akumulácie sa nachádzajú v ložiskách antimonitu a rudných formáciách a asociáciách, ktoré bývajú prírodným zdrojom antimónu vo vodách. Tu sa antimón vyskytuje hlavne vo forme sulfosolí (tetraedrit, bourbonit, boulangerit, jamesonit, stefanit a ďalšie), pričom najvýznamnejším minerálom, ktorý tvorí prevažne samostatné epitermálne ložiská je antimonit.

Obsah antimónu v oceánskej vode je $180\text{--}5\,600\ \mu\text{g.l}^{-1}$, v prírodných vodách je koncentrácia antimónu spravidla $<0,3\ \mu\text{g.l}^{-1}$.

Sekundárnym zdrojom antimónu je suchá a mokrá depozícia, kde sa tento prvok dostáva imisiami zo spaľovania odpadov a pevných palív, popolčeky, umelé hnojivá, čistiarenské kaly a úprava rúd. Rádioaktívny izotop ^{125}Sb bol zistený vo vodách ako dôsledok pokusov s jadrovými zbraňami.

Antimón sa v prírodných vodách nachádza vo forme Sb^{3+} a Sb^{5+} , vytvára komplexy, z ktorých sú stabilné hlavne s OH^- , CO_3^{2-} a $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. V morskej vode je pravdepodobne dominantný SbCl_4^- a v obyčajných vodách $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$.

Vo všeobecnosti má antimón podobné toxické účinky ako arzén, tiež trojmocný ión je toxickejší ako šesťmocný. Jeho toxicita na rastliny je mierna, koncentruje sa prevažne v starých listoch, spodných stonkách a koreňoch. Aj napriek podobnosti s arzénom sa do ľudského tela dostáva pomalšie a tým dochádza a k menšej akumulácii. Prípady akútnej otravy antimónom sú vzácne. Pri hygienickom posudzovaní expozície antimónom je dôležitou skutočnosťou, že sa najčastejšie jedná o kombinovanú expozíciu s arzénom, olovom, kremíkom a inými prvkami. Odhadnutý príjem antimónu pre človeka je $0,02\ \text{mg.deň}^{-1}$.

STN 75 7111, *Pitná voda* neudáva žiadne limitné hodnoty pre koncentrácie antimónu. WHO štandard odporúča hodnotu $0,005\ \text{mg.l}^{-1}$. Táto hodnota vychádza z najnižšej pozorovanej úrovne škodlivého efektu (LOAEL), ktorý predstavuje $0,43\ \text{mg.kg}^{-1}$ telesnej hmotnosti na deň.

Priemerná hodnota koncentrácie antimónu v analyzovaných vzorkách podzemných vôd atlasu je $0,8 \pm 25,1\ \mu\text{g.l}^{-1}$ a medián $0,1\ \mu\text{g.l}^{-1}$. Z mapy distribúcie antimónu v kontexte s geologickými poznatkami je zrejme, že najvyššie koncentrácie (viac ako $1\ \text{mg.l}^{-1}$) sú sústredené do oblastí s výskytom rudných formácií a asociácií hlavne v Spišsko-Gemerskom rudohorí, Nízkych Tatrách a Malých Karpatoch. Distribúcia zvýšených obsahov a ojedinelých vysokých anomálií je pravdepodobne antropogénneho pôvodu.

ANTIMONY (Sb)

(atomic weight 121.75)

Antimony naturally occurs in trace concentrations. Its major concentrations include stibnite deposits and ore formations and assemblages which are natural sources of antimony in water. Antimony often forms sulphosalts (tetrahedrite, bournonite, boulangerite, jamesonite, stephanite and others), but its most important mineral is stibnite which forms separate epithermal deposits.

Ocean water contains $180\text{--}5\,600\ \mu\text{g.l}^{-1}$ antimony and its concentration in natural waters is usually less than $0.3\ \mu\text{g.l}^{-1}$.

Secondary antimony sources include dry and wet deposition stemming from imissions released by burning wastes and solid fuels, ashes, man-made fertilizers, sludge from purification plants and ore dressing. Radioactive isotope ^{125}Sb identified in water originated from nuclear tests.

Antimony in natural waters occurs as Sb^{3+} and Sb^{5+} , and forms complexes which are stable mainly with OH^- , CO_3^{2-} and $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. Antimony complexes in sea water are probably dominated by SbCl_4^- and those in fresh water by $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$.

Antimony's toxic effects are generally similar to those of arsenic, and likewise its trivalent ion is more toxic than hexavalent. Its toxicity to plants is slight, it concentrates mainly in old foliage, lower stems and roots. Despite its similarity to arsenic, it enters human body more slowly and therefore its concentrations are lower. Acute poisoning by antimony is rare. Hygienic evaluation of antimony exposition is complicated by the fact that it is usually combined with the exposition to arsenic, lead, silicium and other elements. Antimony intake by humans has been estimated at $0.02\ \text{mg per day}$.

The Slovak technical standard 75 7111 *Drinking Water* does not limit antimony concentrations. A WHO standard recommends $0.005\ \text{mg.l}^{-1}$. This value is based on the lowest noxious-effect level (LOAEL) which amounts to $0.43\ \text{mg.kg}^{-1}$ of body weight per day.

The average antimony concentration in the Atlas' groundwaters is $0.8 \pm 25.1\ \mu\text{g.l}^{-1}$ and median is $0.1\ \mu\text{g.l}^{-1}$. The antimony distribution map matched with geological background clearly shows that the highest concentrations (over $1\ \text{mg.l}^{-1}$) occur in the vicinity of ore occurrences and assemblages in the Spišsko-gemerské rudohorie, Nízke Tatry and Malé Karpaty Mts. Increased contents and rare high anomalies are presumably man-made.

ARZÉN (As)

(atómová hmotnosť 74,921)

Arzén sa v prírode vyskytuje vo valenčných stavoch +5, +3, +1, 0 a -3. Pre vodné prostredie sú však významné rozpustné formy arzeničnanov $H_nAsO_4^{3-n}$ (valenčný stav +5).

Rozpustné formy arzénu môžu byť významne sorbované oxidmi železa. Keďže oxidy železa sú veľmi stabilné a v hypergéennej zóne široko zastúpené, limitujú svojimi sorbčnými vlastnosťami mobilitu arzénu. Podmienky umožňujúce redukciu Fe^{3+} na Fe^{2+} a As^{5+} na As^{3+} však zvyšujú jeho mobilitu v prostredí.

Do životného prostredia sa arzén môže dostávať najmä pri spaľovaní uhlia a spracovaní rúd. Napriek svojej silnej toxicite sa arzén používa aj v modernej priemyselnej výrobe.

Existuje viacero prác, ktoré dokumentujú vysoké koncentrácie arzénu v podzemných vodách (až do 100 mg.l^{-1}) prírodného (geogénneho) pôvodu. V prípade zvetrávania banskej hlušiny obsahujúcej arzenopyrit môže koncentrácia arzénu v podzemnej vode dosiahnuť až 5 mg.l^{-1} . Zvýšený obsah As v podzemných vodách možno vo všeobecnosti predpokladať v niektorých sedimentárnych horninách vulkanických oblastí, v areáloch geotermálnych systémov a v oblastiach banskej ťažby zlata a uránu (ide o koncentrácie nad $50\text{ }\mu\text{g.l}^{-1}$). Sú známe prípady, keď sa arzén mobilizoval do podzemných vôd v dôsledku intenzívneho zavlažovania poľnohospodárskych pôd, pričom koncentrácia As môže dosiahnuť až 1 mg.l^{-1} .

Norma STN 75 7111 *Pitná voda* limituje koncentráciu As v pitnej vode na $0,05\text{ mg.l}^{-1}$ (najvyššia medzná hodnota) v súlade s medzinárodnými štandardmi WHO. Najväčšia medzná hodnota je odvodená od priamych toxických účinkov. Arzén je nervový jed kumulatívneho charakteru, pravdepodobne aj karcinogén. Hlavným zdrojom príjmu tohto prvku pre človeka je pitná voda, preto je jeho prítomnosť v pitnej vode nežiadúca.

Ako ukazuje mapa distribúcie hodnôt As v podzemných vodách na území Slovenska, vyššie koncentrácie arzénu sa vyskytujú iba ojedinele a väčšina hodnôt bola pod detekčným limitom použitej analytickej metódy ($1\text{ }\mu\text{g.l}^{-1}$). Priemerná hodnota koncentrácie As dosiahla $1,9 \pm 40,39\text{ }\mu\text{g.l}^{-1}$ a medián $0,5\text{ }\mu\text{g.l}^{-1}$. Z hľadiska príčin zvýšenej koncentrácie rozlišujeme dve skupiny vôd: prvá sa viaže na ložiská sulfidov (Malé Karpaty, Nízke Tatry a Slovenské rudohorie). Druhá skupina vôd je zjavne ovplyvnená kontamináciou a ojedinele zvýšené hodnoty ($50\text{--}250\text{ }\mu\text{g.l}^{-1}$) tohto druhu sa vyskytujú sporadicky na celom území Slovenska.

ARSENIC (As)

(atomic weight 74.921)

Arsenic occurs in nature in valences +5, +3, +1, 0 and -3. Soluble arsenates $H_nAsO_4^{3-n}$ (valence +5) are important for aqueous environments.

The soluble forms of arsenic may be appreciably sorbed by iron oxides. These oxides are very stable and widely distributed in the hypergene zone and therefore thanks their sorption properties they reduce arsenic mobility. However, the element becomes more mobile under reducing conditions when Fe^{3+} is reduced to Fe^{2+} and As^{5+} to As^{3+} .

Arsenic is released into the environment predominantly through coal burning and ore processing. Despite its strong toxicity, arsenic is also used in modern industries.

Numerous authors have noted high natural (geogenic) concentrations of arsenic in groundwaters (up to $100\text{ }\mu\text{g.l}^{-1}$). Weathering of arsenopyrite-bearing mine dumps may increase arsenic concentrations in groundwaters to as much as 5 mg.l^{-1} . Increased As contents in groundwaters commonly occur in some sedimentary rocks of volcanic areas, around geothermal systems and close to gold and uranium mines (above $50\text{ }\mu\text{g.l}^{-1}$). In some cases, arsenic was released into groundwaters as a result of intensive irrigation of farmland, its concentrations attaining as much as 1 mg.l^{-1} .

Slovak standard No. 75 7111 as well as a WHO standard limit maximum As concentrations in potable water to 0.05 mg.l^{-1} . The highest permissible content was derived from the element's direct toxicity. Arsenic is a nerve poison of cumulative character, probably carcinogen. It comes to the human body mainly in water and therefore its presence in drinking water is undesirable.

The map of As distribution in Slovakia's groundwaters shows that higher concentrations of this element occur only exceptionally, most analyses being below the detection limit of the analytical method used ($1\text{ }\mu\text{g.l}^{-1}$). The average As concentration was $1.9 \pm 40.39\text{ }\mu\text{g.l}^{-1}$ and median $0.5\text{ }\mu\text{g.l}^{-1}$. The higher contents have two sources: 1. sulphide deposits (Malé Karpaty, Nízke Tatry and Slovenské rudohorie Mts.) and 2. man-made contamination sporadically distributed all over Slovakia's territory sometimes attaining $50\text{--}250\text{ }\mu\text{g.l}^{-1}$.

BÁRIUM (Ba)

(atómová hmotnosť 137,34)

Bárium je súčasťou chemického zloženia podzemných vôd vo veľmi nízkych koncentráciách. Je to dané nízkou rozpustnosťou zdrojových minerálov a adsorpciou prvku na ílových mineráloch.

Obsah bária v podzemných vodách sa pohybuje v stotínach až desatinách mg.l^{-1} , vyššie koncentrácie sa vyskytujú v niektorých banských vodách. V niektorých geotermálnych vodách dosahuje obsah bária aj viac ako 10 mg.l^{-1} . V morskej vode je obsah bária $0,05 \text{ mg.l}^{-1}$, v solankách až do 400 mg.l^{-1} .

Prevládajúci zdroj bária v podzemných vodách je prírodný – minerálny baryt a witherit. Antropogénne zdroje sú veľmi zriedkavé (napr. haváriách na vrtných súpravách, ktoré používajú barytový výplach).

Hlavnou formou výskytu bária v podzemných vodách je Ba^{2+} , to znamená, že prebytok síranov a karbonátov limituje obsah tohto prvku vo vodách prostredníctvom vzniku relatívne nerozpustných solí. Sorpcia je dominantným procesom pri jeho možnej akumulácii v prírodných podmienkach, ale závisí od hodnôt pH. Najväčšia je pri neutrálnych hodnotách jeho desorpcia prudko narastá pri znižovaní pH. Táto skutočnosť má veľký environmentálny význam pri acidifikácii prírodných vôd a následnej mobilizácii bária. Iné procesy ako fotolýza, hydrolyza a biologická transformácia nemajú podstatný význam pre obsah Ba v prírodných vodách.

O toxických účinkoch bária existuje pomerne málo informácií. Už jeho malé množstvá sa pokladajú za škodlivé, ale deficit tohto prvku v strave môže spôsobovať spomaľovanie rastu. Patrí medzi látky stimulujúce svalovú a srdcovú činnosť. Medzinárodná agentúra pre výskum rakoviny pre nedostatok dát štúdií o zvieratách a ľuďoch nepokladá bárium za karcinogénny prvok.

Prevažná väčšina národných vodných štandardov vrátane STN 75 7111 udáva ako limit výskytu bária v pitnej vode koncentráciu $1,0 \text{ mg.l}^{-1}$. Táto hodnota je odvodená od upraveného denného príjmu $1,8 \text{ mg.l}^{-1}$. Štandard WHO udáva obsah $0,7 \text{ mg.l}^{-1}$. Priemerná hodnota obsahu bária v podzemných vodách vzorkového materiálu atlasu je $0,07 \pm 0,078 \text{ mg.l}^{-1}$, hodnota mediánu je $0,05 \text{ mg.l}^{-1}$. Koncentrácie nižšie ako je detekčný limit sú v monoprvkovej mape vyjadrené bodovou značkou a sú charakteristické pre oblasť kryštalinika Tribeča, Tatier, Spišsko-gemerského rudohoria a neovulkanitov Západných Karpát. Zaujímavé je, že až 99,6% analyzovaných vzoriek má obsah bária do $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$. Koncentrácie vyššie ako priemerné sa viažu na nížinné oblasti, vnútrohorské depresie a flyšové sedimenty Západných Karpát.

BARIUM (Ba)

(atomic weight 137.34)

Groundwaters contain very little barium mainly due to the low solubility of barium-bearing minerals and its adsorption in clay minerals.

Barium contents in groundwaters range from several hundredths to tenth of mg.l^{-1} , in some mine waters even more. Barium contents in some thermal waters exceed 10 mg.l^{-1} . Sea water contains 0.05 mg.l^{-1} , brines as much as 400 mg.l^{-1} Ba.

The main sources of barium are minerals barite and witherite. Extremely rare man-made sources of barium include chiefly accidents at drillrigs which use baryte drilling fluid.

Barium in groundwaters is dominated by Ba^{2+} , which means that surplus sulphates and carbonates in water create fairly insoluble salts with barium and thus reduce its content. Its accumulation under natural conditions is dominated by sorption but depends also on pH. The greatest sorption occurs in neutral pH conditions, whereas desorption increases fast with falling pH. This fact is of great environmental importance as the acidification of natural waters leads to barium mobilization. Other processes, such as photolysis, hydrolysis and biological transformation do not significantly affect barium contents in natural water. Because of inadequate data and studies on animals and humans, the International Cancer Research Agency does not regard barium as a carcinogenic element.

According to the majority of national standards including Slovak one, barium content in drinking water cannot exceed 1.0 mg.l^{-1} . This value has been derived from a daily barium intake of 1.8 mg.l^{-1} . WHO standard for drinking water permits 0.7 mg.l^{-1} Ba.

The average barium content in the Atlas's groundwaters is $0.07 \pm 0.078 \text{ mg.l}^{-1}$ and median amounts to 0.05 mg.l^{-1} . Characteristic of the crystalline massifs Tribeč and Tatry, Spišsko-gemerské rudohorie Mts. and Neogene volcanic mountains, barium concentrations below the detection limit are marked by point symbols on the monoelement map. Interestingly, 99.6% of analysed samples contain less than 0.5 mg.l^{-1} Ba. Above-average Ba concentrations are associated largely with lowlands, intramontane depressions and flysch sediments of the West Carpathians.

HLINÍK (Al)

(atómová hmotnosť 26,981)

Hoci je hliník tretí najhojnejší chemický prvok v zemskej kôre, v prírodných vodách sa iba zriedkavo vyskytuje v koncentráciách väčších ako niekoľko desiatín alebo stotín mg.l^{-1} . Výnimkou sú zväčša iba vody s mimoriadne nízkym pH. Veľmi nízka koncentrácia hliníka v prírodných vodách (s pH okolo neutrálnej hodnoty) je výsledkom osobitosti chemizmu tohto prvku.

Hliník sa vyskytuje ako podstatný prvok v mnohých horninotvorných mineráloch (živice, sludy, amfiboly, a pod.). V procese zvetrávania sa stáva súčasťou mnohých sekundárnych minerálov, častokrát obohatených o hliník. Takmer čistý oxid hlinitý vo forme hydroxidu je najrozšírenejším minerálom zvetralín. V prostredí roztokov s nízkymi hodnotami pH sa hliník môže vyvrážať ako hydroxysulfát hlinitý. Najbežnejšími minerálmi sedimentárnych hornín sú na hliník bohaté ílové minerály (kaolinit, montmoillonity a pod.).

Katión Al^{3+} , v skutočnosti $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ úplne prevažuje v prípade vôd s pH menším než 4,0. So zvyšovaním pH sa začína polymerizácia katiónu. Nad pH 7,0 už prevláda rozpustná forma hliníka $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$. Proces polymerizácie je významne ovplyvnený prítomnosťou SiO_2 . Ak je dostatok SiO_2 , hliník sa pomerne rýchlo vyvráža vo forme ílových minerálov. V prítomnosti fluoridov sa tvoria stabilné komplexné zlúčeniny, v prírodných vodách najčastejšie $[\text{AlF}]^{2+}$ a $[\text{AlF}_2]^+$; ak ide o vody s obsahom niekoľko desiatín mg.l^{-1} až niekoľko mg.l^{-1} fluoridov. Známe sú aj fosforečnanové komplexy hliníka v prírodných vodách a siranový komplex AlSO_4^+ , dominujúci v kyslých vodách obsahujúcich sulfáty. Pre prírodné vody je významná komplexotvornosť hliníka s organickými látkami (známe je najmä „hnedé“ sfarbenie vôd, v ktorých sú prítomné humínové látky).

Pri hodnotení obsahu hliníka v prírodných vodách musíme brať do úvahy, že väčšina publikovaných výsledkov je aj odrazom heterogenity spôsobenej metodikou odberu a analýzy vzoriek, a nielen odrazom skutočnej heterogenity hodnôt koncentrácie v dôsledku prirodzených rozdielov v mineralizačných podmienkach prírodných vôd.

V prípade podzemných vôd z územia Slovenska sme sa zaoberali filtrovanými, aj nefiltrovanými vzorkami vôd. Filtrácia sa robila cez membránové filtre s porozitou $0,45 \mu\text{m}$. Keďže ide o prvok, ktorého hydrochemická interpretácia mala dosiaľ skôr empirický ako exaktný charakter, uvádzame a komentujeme v atlase oba súbory nameraných hodnôt.

STN 75 7111 *Pitná voda* limituje obsah Al v pitnej vode medznou hodnotou $0,2 \text{ mg.l}^{-1}$, pričom by sa táto hodnota mala dodržať so zabezpečením na úrovni 95 %. V štandarde WHO pre pitnú vodu nepatrí hliník medzi prvky so stanovenou limitnou hodnotou.

Priemerná hodnota koncentrácie Al v podzemných vodách z filtrovaných vzoriek dosiahla $0,03 \pm 0,612 \text{ mg.l}^{-1}$ pri mediáne $0,005 \text{ mg.l}^{-1}$. Z grafických príloh vidieť, že hodnota mediánu je vlastne na úrovni detekčného limitu použitej metódy. Pri filtrovaných vzorkách bola síce nameraná najvyššia koncentrácia Al na úrovni $72,6 \text{ mg.l}^{-1}$, išlo však o ojedinelú hodnotu. Reálne maximá sa pohybujú na úrovni $0,125\text{--}0,5 \text{ mg.l}^{-1}$. Avšak 60% filtrovaných vzoriek vykazovalo koncentrácie $0,008 \text{ mg.l}^{-1}$ a nižšie, čiže prakticky pod detekčným limitom.

V nefiltrovaných vzorkách dosiahla priemerná hodnota koncentrácie Al vo vodách $0,16 \text{ mg.l}^{-1}$ pri mediáne $0,03 \text{ mg.l}^{-1}$. Prekvapujúce však bolo reálne namerané maximum ($58,2 \text{ mg.l}^{-1}$) nižšie ako v prípade filtrovaných vzoriek. V tomto prípade však iba okolo 18% analyzovaných vzoriek bolo pod úrovňou detekčného limitu metódy. Pre ďalších užívateľov získaných výsledkov je významný fakt, že napriek nepresnostiam použitej metódy a prirodzenej heterogenite skúmaných vôd sa v záseade definovala základná koncentračná úroveň hliníka v podzemných vodách nášho územia. Z porovnania grafických príloh pre filtrované a nefiltrované vzorky totiž jasne vyplýva, že v hypergenných podmienkach prislúchajúcich nášmu územiu dosahuje koncentrácia hliníka v podzemných vodách prvého zvodneného horizontu hodnotu $0,01\text{--}0,06 \text{ mg.l}^{-1}$, pokiaľ sú vzorky homogenizované aspoň základnou filtráciou cez membránové filtre veľkosti $45 \mu\text{m}$. Oveľa vyššie hodnoty ($0,2$ až $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$) sú charakteristické najmä pre podzemné vody viazané na neovulkanity a horniny kryštalinika. Koncentrácie Al na úrovni $0,10\text{--}0,5 \text{ mg.l}^{-1}$ sú tiež typické pre podzemné vody oblasti alkalických zasolených pôd v Podunajskej nížine a pre oblasti viatych pieskov na Záhorskej nížine, prípadne nekarbonátových pieskocov paleogénu. Takýto obraz, hoci pochopiteľne vo vyšších koncentračných hladinách, poskytuje aj distribúcia hodnôt získaná z výsledkov analýzy nefiltrovaných vzoriek vôd.

ALUMINIUM (Al)

(atomic weight 26.981)

Although aluminium is the third most abundant chemical element in the earth's crust, its concentrations in natural waters rarely exceed several hundredths or tenths of mg.l^{-1} except in waters with extremely low pH. The very low aluminium concentration in natural waters with neutral pH results from the special chemistry of this element.

Aluminium is an essential element in a multitude of rock-forming minerals, such as feldspars, micas, amphiboles, etc. During weathering, it becomes incorporated in numerous secondary minerals, many of which are enriched in aluminium. Almost pure alumina in hydroxide form is commonly found in the zone of weathering. In a low-pH environment, aluminium can precipitate as aluminium hydrosulphate. The most abundant minerals in sedimentary rocks include aluminium-rich clay minerals (kaolinite, montmorillonite, etc.).

Al^{3+} cation, actually $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, totally prevails in waters with pH below 4. Increasing pH, however, leads to the cation's polymerization. Soluble form of aluminium $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ prevails at pH above 7. The polymerization process is considerably influenced by the presence of silica. If enough silica is available, aluminium readily precipitates as clay minerals. The presence of fluorides gives rise to stable complex compounds, in natural waters containing several tenths mg.l^{-1} to several mg.l^{-1} fluorides mostly $[\text{AlF}]^{2+}$ and $[\text{AlF}_2]^+$. Natural waters also contain phosphate complexes of aluminium as well as sulphate complex AlSO_4^+ dominating acid waters with sulphates. Aluminium's ability to create complexes with organic matter is important for natural waters. This applies mainly to a brown coloration of water at the presence of huminous matter.

While assessing aluminium contents in natural waters, one must bear in mind that most published results reflect heterogeneity due to sampling and analysing techniques, and not only heterogeneity resulting from natural conditions in mineralization conditions of natural waters.

As regards Slovakia's groundwaters, we analysed both filtered and unfiltered water samples. We used membrane filters of $0.45 \mu\text{m}$ porosity. As aluminium was previously interpreted empirically rather than exactly, both populations of measured values are given and commented in the Atlas.

Slovak standard No. 75 7111 determined the maximum permissible Al content in drinking water of 0.2 mg.l^{-1} which should be ensured at 95% probability. WHO potable-water standards are silent on aluminium limits. Filtered groundwater samples in the Atlas averaged $0.03 \pm 0.612 \text{ mg.l}^{-1}$ Al and median was 0.005 mg.l^{-1} . The maps suggest that the median equals the detection limit of the analytical method used. The highest content in filtered samples was 72.6 mg.l^{-1} Al, but it was an exceptionally high value. Most highs in filtered samples reached $0.125\text{--}0.5 \text{ mg.l}^{-1}$ Al. In contrast, 60% of filtered samples did not contain more than 0.008 mg.l^{-1} Al, i.e. were virtually below the detection limit.

Average Al concentration in unfiltered waters was 0.16 mg.l^{-1} and median 0.03 mg.l^{-1} . Surprisingly, the maximum content (58.2 mg.l^{-1}) was lower than that in filtered samples. In this case, however, only about 18% of analyses were below the detection limit. The users of the above data will appreciate the fact that, despite the inaccuracy of the applied method and natural heterogeneity of sampled waters, we essentially defined basic aluminium background in Slovakia's groundwaters. A comparison of maps based respectively on filtered and unfiltered samples clearly indicates that under hypergene conditions groundwaters of the first aquifer contain between 0.01 and 0.06 mg.l^{-1} Al, provided that the samples were homogenized at least by basic filtration through $45\text{-}\mu\text{m}$ membrane filters. Much higher concentrations ($0.2\text{--}0.5 \text{ mg.l}^{-1}$) are characteristic mainly of groundwaters bound to Neogene volcanics and crystalline massifs. Al concentrations $0.1\text{--}0.5 \text{ mg.l}^{-1}$ are also typical of groundwaters underlying alkaline saline soils in the Danube Basin, aeolian sands in the Záhorie Basin and Paleogene noncarbonate sandstones. The distribution of aluminium contents based on unfiltered samples suggests the same pattern but understandably at higher concentrations.

CHRÓM (Cr)

(atómová hmotnosť 51,996)

V podzemných vodách sa chróm obvykle vyskytuje nanajvyš v desiatkach $\mu\text{g.l}^{-1}$. Priemerná koncentrácia tohto prvku v morskej vode je v priemere asi $0,05 \mu\text{g.l}^{-1}$. Odpadové vody z kožiarskeho a textilného priemyslu ho môžu obsahovať nanajvyš v desiatkach mg.l^{-1} . Prírodným zdrojom chrómu v podzemných vodách sú najmä minerály chromit a krokoit, sekundárnym zdrojom priemyselné odpadové vody.

Chróm môže byť vo vodách prítomný v oxidačnom stupni III alebo VI. Hlavné formy výskytu trojmocného chrómu sú Cr^{3+} a hydroxokomplexy ako CrOH^{2+} , $[\text{Cr}(\text{OH})_2]^+$ a $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$. Rozpustnosť Cr^{3+} je veľmi malá a je daná rozpustnosťou hydratovaného oxidu. Aniónové formy Cr^{6+} sú závislé od pH a ide najmä o CrO_4^{2-} , HCrO_4^- a $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, pričom väčšina zlúčenín je vo vode dobre rozpustná s výnimkou chromanu olovnateho, strieborného a barnateho. Oxidácia Cr^{3+} na Cr^{6+} kyslíkom rozpusteným v prírodných vodách prebieha veľmi pomaly, ale v prítomnosti MnO_2 sa môže urýchliť, avšak rýchlosť reakcie závisí od obsahu rozpusteného kyslíka. Tento proces prebieha najmä v slabo kyslom až alkalickom prostredí. Naopak redukcia Cr^{6+} na Cr^{3+} je v prírodných vodách možná najmä v prítomnosti Fe^{2+} , siričitanov alebo sulfánu v kyslom prostredí.

Miera toxicity chrómu závisí od jeho oxidačného stupňa, Cr^{6+} je toxickejší ako Cr^{3+} . Cr^{6+} je všeobecne len mierne toxický pre vodné rastliny, ale sú známe prípady akútnej otravy rýb. Akútna ani chronická otrava človeka nebola dokumentovaná. Vo vode rozpustné komponenty Cr^{6+} majú mutagénne a karcinogénne účinky. V koncentráciách $1,0 \text{ mg.l}^{-1}$ a $3,0 \text{ mg.l}^{-1}$ ovplyvňuje chróm chuť a farbu vody. Štandardy WHO a STN 75 7111 udávajú smernú hodnotu pre obsah chrómu $0,05 \text{ mg.l}^{-1}$.

Priemerný obsah chrómu vo vzorkovom materiáli atlasu je $1, 25 \pm 7,2 \mu\text{g.l}^{-1}$ a medián $0,25 \mu\text{g.l}^{-1}$ (reprezentuje polovičnú hodnotu detekčného limitu, lebo počet vzoriek s koncentraciami Cr pod detekčný limit presahoval 50%). Zvýšené obsahy chrómu sú viazané na výskyt zrudnenia najmä v stredoslovenských neovulkanitoch, v Malých Karpatoch a v časti Spišsko-gemerského rudohoria. Antropogénne zvýšené obsahy chrómu sa viažu najmä na dva zdroje. Prvým sú odpadové vody vypúšťané do povrchových recipientov s impaktom na podzemné vody v aluviálnych sedimentoch predovšetkým strednej a dolnej časti Váhu a povodia Ondavy. Druhý predstavujú emisie z hutníckeho priemyslu najmä na Orave.

CHROMIUM (Cr)

(atomic weight 51.996)

Groundwaters largely contain several $\mu\text{g.l}^{-1}$ to tens of $\mu\text{g.l}^{-1}$ Cr. Chromium concentrations in sea water average $0.05 \mu\text{g.l}^{-1}$. Waste waters from textile and leather industries may contain several mg.l^{-1} or several tens of mg.l^{-1} Cr.

Minerals chromite and crocoite are main natural sources of chromium in groundwaters, whereas industrial waste waters are a major secondary source.

Chromium in waters occurs in valences III or VI. Trivalent chromium in waters mostly forms Cr^{3+} and hydrocomplexes, such as CrOH^{2+} , $[\text{Cr}(\text{OH})_2]^+$ and $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$. Cr^{3+} solubility is very low and is controlled by the solubility of hydrated oxide. Anion forms Cr^{6+} , notably CrO_4^{2-} , HCrO_4^- and $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, depend on pH and most of their compounds are readily soluble in water, except for lead, silver and barium chromates. Oxidation of Cr^{3+} to Cr^{6+} by oxygen dissolved in natural waters is extremely slow but may be accelerated by MnO_2 . The reaction speed is controlled by the amount of dissolved oxygen and takes place mainly in a weakly acid to alkaline environment. In contrast, reduction from Cr^{6+} to Cr^{3+} is facilitated chiefly by Fe^{2+} , sulphites or sulphanes in an acid environment.

Chromium toxicity depends on its valence as Cr^{6+} is more toxic than Cr^{3+} . Cr^{6+} is generally only slightly toxic to water plants, but in some cases it was acutely toxic to fish. No case acute or chronic poisoning of humans by Cr^{6+} is known. Cr^{6+} components soluble in water are mutagens and carcinogens. Moreover, chromium concentrations $1-3 \text{ mg.l}^{-1}$ affect the colour and taste of water. WHO and Slovak standard No. 75 7111 recommend chromium contents of 0.05 mg.l^{-1} .

Average chromium content in the Atlas's samples was $1.25 \pm 7.2 \mu\text{g.l}^{-1}$ and median $0.25 \mu\text{g.l}^{-1}$ (median was determined as one half of the detection limit because more than 50% of samples yielded contents below the detection limit). Increased chromium contents have been noted mainly in the Central Slovakian neovolcanic mountains, Malé Karpaty and partly in the Spišsko-gemerské rudohorie. There are two man-made sources of chromium. The first one is waste waters disposed of into surface streams which in turn affect groundwaters in alluvial sediments mainly along the middle and lower River Váh and in the Ondava Basin. The other source is smelters' emissions notably in the Orava area.

KADMIUM (Cd)

(atómová hmotnosť 112,4)

V podzemných vodách sa kadmium nachádza rádovo asi v jednotkách až desiatkach $\mu\text{g.l}^{-1}$, jeho obsah v morskej vode sa pohybuje okolo $0,14 \mu\text{g.l}^{-1}$. V závislosti od podmienok sa v podzemných vodách môže vyskytnúť obsah Cd až 180mg.l^{-1} .

Prírodným zdrojom kadmia v podzemných vodách sú najmä zrudnené polohy so zinkom, ktorý kadmium sprevádza. Sekundárnym zdrojom sú v hlavnej miere emisie z hutníckeho priemyslu, spaľovania fosílnych palív a odpadov obsahujúcich plasty a niektoré druhy odpadových vôd.

Kadmium je vo vodnom prostredí relatívne mobilný prvok. Vyskytuje sa ako jednoduchý ión Cd^{2+} , v komplexnej forme $[\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{aq})]^0$, $[\text{Cd}(\text{OH})_3]^0$, $[\text{Cd}(\text{OH})_4]^{2-}$ a $[\text{CdCO}_3(\text{aq})]^0$, ale aj v rôznych iných anorganických a organických komplexoch. V prírodných vodách je afinita ligandov ku tvorbe Cd komplexov v poradí: humínové kyseliny, CO_3^{2-} , OH^- , Cl^- , SO_4^{2-} . Koncentrácia kadmia vo vodách závisí od adsorbčnej rovnováhy s prítomnými nerozpustnými látkami a sedimentmi, ale aj od možnosti koprecipitácie s hydroxidmi železa, oxidu hliníka a mangánu a karbonátovým materiálom.

Kadmium, a najmä jeho voľná forma Cd^{2+} , je prvok vysoko toxický pre mnoho vodných rastlín a živočíchov. Akútna toxicita pre ryby je variabilná, pričom veľkú úlohu zohráva tvrdosť vody. Pre lososovité ryby sa napríklad udáva závislosť vyjadrená rovnicou: $\log_{10}(\text{LC}_{50})=0,8334 [\log_{10}(\text{tvrdosť})]$. U človeka spôsobuje kadmium anémiu, pigmentáciu zubov a dekalifikáciu kostí. Patrí medzi veľmi nebezpečné jedy a pokladá sa za karcinogén. Primárne sa akumuluje v obličkách a má pomerne dlhý biologický polčas rozpadu v tele (až 10–35 rokov).

Štandard WHO pre pitnú vodu a najvyššia medzná hodnota výskytu kadmia podľa STN 75 7111 je $0,005 \text{mg.l}^{-1}$.

Priemerný obsah kadmia v podzemných vodách vzorkového materiálu atlasu je $1,38 \pm 44,26 \text{mg.l}^{-1}$ a medián $0,25 \text{mg.l}^{-1}$ (reprezentuje konvenčne dohodnutú polovičnú hodnotu detekčného limitu).

Kadmium je prvok len zriedka zastúpený v podzemných vodách (okolo 95 % analyzovaných vzoriek ho neobsahuje). Lokálne anomálie sa viažu na výskyt zrudnenia najmä v oblasti neovulkanitov a Spišsko-gemerského rudohoria. Ďalšie anomálie sa vyskytujú v mestských aglomeráciách s vysokou koncentráciou priemyslu a podzemných vodách aluviálnych sedimentov, najmä Váhu.

CADMIUM (Cd)

(atomic weight 112.4)

Cadmium contents in groundwaters are several $\mu\text{g.l}^{-1}$ to tens of $\mu\text{g.l}^{-1}$, but under certain conditions may be as high as 180mg.l^{-1} . Sea water contains about $0.14 \mu\text{g.l}^{-1}$ Cd.

The main natural source of cadmium are zinc deposits which contain also some cadmium. Minor amounts result from smelting industry, burning of fossil fuels, plastics wastes and some kinds of waste waters.

Cadmium is fairly mobile in an aqueous environment. It occurs as a simple ion Cd^{2+} , in complexes $[\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{aq})]^0$, $[\text{Cd}(\text{OH})_3]^0$, $[\text{Cd}(\text{OH})_4]^{2-}$ and $[\text{CdCO}_3(\text{aq})]^0$, as well as in various other inorganic and organic complexes. Ligands in natural waters tend to create Cd complexes in the following order: humine acids, CO_3^{2-} , OH^- , Cl^- and SO_4^{2-} . Cadmium concentration in water depends also on adsorption balance with insolubles and sediments and on possible coprecipitation with iron hydroxides, alumina, manganese oxide and carbonates.

Cadmium and especially its free form Cd^{2+} is highly toxic to many water plants and animals. Controlled by water hardness, the element's acute toxicity to fish is variable, e.g. for trouts it can be expressed by the formula $\log_{10}(\text{LC}_{50})=0.8334 [\log_{10}(\text{hardness})]$.

Cadmium is also harmful to humans as it causes anemia, tooth pigmentation and bone decalcification. This highly poisonous element is regarded as carcinogen as well. Cadmium accumulates primarily in kidneys. In human bodies it has a fairly long biological half-life – as much as 10 to 35 years.

WHO as well as Slovak standard No. 75 7111 permit the maximum contents of cadmium in drinking water of 0.005mg.l^{-1} . Cadmium concentrations in the Atlas's samples averaged $1.38 \pm 44.26 \mu\text{g.l}^{-1}$ and median is $0.25 \mu\text{g.l}^{-1}$ (it was determined as one half of the detection limit). Cadmium is rarely present in groundwaters, roughly 95 % of analysed samples contained no cadmium. Local anomalies are bound to mineral occurrences predominantly in Neogene volcanic mountains and Spišsko-gemerské rudohorie. Further anomalies occur around industrial towns and in groundwaters of alluvial sediments, mainly along the River Váh.

MEĎ (Cu)

(atómová hmotnosť 63,55)

Meď sa v podzemných vodách nachádza rádovo v jednotkách až desiatkach $\mu\text{g.l}^{-1}$. V niektorých typoch prírodných vôd môže dosahovať koncentráciu do 3 mg.l^{-1} , v kyslých banských vodách dokonca hodnotu stoviek mg.l^{-1} . V niektorých prípadoch sa z týchto vôd získava kovová meď. Morská voda obsahuje 0,001 až $0,09 \text{ mg.l}^{-1}$ medi. Primárnym zdrojom medi v podzemných vodách je v najväčšej miere oxidačná degradácia sulfidických rúd, v menšej miere hydroxidov a uhličitanov medi. Antropogénnym zdrojom sú priemyselné odpadové vody, algicídne preparáty pridávané do vody proti nadmernému rozvoju rias a siníc a vo vinohradníckych oblastiach preparáty medi, ktoré sa oddávna používajú ako fungicídy.

V prírodných vodách sa meď nachádza v rozpustnej forme aj absorbovaná na pevnej fáze (12 % – 97 % z celkového obsahu). Najrozšírenejšou rozpustnou formou je hydratovaný ión Cu^{2+} , uhličitanové komplexy $[\text{CuCO}_3(\text{aq})]^0$ a $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$. Významnými komplexotvornými látkami sú polyfosforečnany, ktoré môžu viazať meď do stabilných chelátových štruktúr. Podobné vlastnosti majú aj humínové kyseliny, kde až 90 % z celkového obsahu medi môže byť viazané do stabilných komplexov.

Jednoduchý ión Cu^{2+} a hydroxokomplexy sú toxické pre ryby a riasy. Stupeň toxicity závisí najmä od tvrdosti vody a zvyšuje sa synergicky v kombináciách Cu/Al/Zn, Cu/Cd/Zn, Cu/Zn, Cu/Zn/Ni, Cu/Zn/fenol, Cu/fenol a Cu/ H^+ . Meď je pre človeka významným (esenciálnym) prvkom. Akútne otravy meďou a jej soľami sú dokumentované len vo veľmi málo prípadoch. Tento prvok sa nekumuluje v ľudskom tele v takom množstve ako napr. Hg, alebo Pb. Chronické onemocnenia sú takisto zriedkavé.

Štandard WHO udáva ako smernú hodnotu medi v pitnej vode 1 mg.l^{-1} , podľa STN 75 7111 je medzná hodnota pre obsah medi $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$. V koncentráciách od $1 - 5 \text{ mg.l}^{-1}$ dodáva meď vode neprijemnú zvieravú chuť.

Priemerný obsah medi v podzemných vodách vzorkovaného materiálu atlasu je $1,89 \pm 5,43 \mu\text{g.l}^{-1}$ s mediánom $0,9 \mu\text{g.l}^{-1}$. Distribúcia medi je pomerne rovnomerná. Lokálne anomálie sú sústredené najmä do oblastí s výskytom zrudnenia (typická lokalita Smolník v Spišsko-gemerskom rudohorí). Prevažná väčšina anomálií je však zapríčinená antropogénnymi zdrojmi medi, z ktorých významné sú tradičné oblasti s vinohradníckymi aktivitami ako napr. Malé Karpaty, okolie Nitry a tokajská oblasť. V posledných dvadsiatich rokoch sa však vinohradníctvo rozšírilo aj do nížinných oblastí, takže aj tu vznikli významné zdroje prenikania medi do podzemných vôd.

COPPER (Cu)

(atomic weight 63.55)

Groundwaters contain several $\mu\text{g.l}^{-1}$ to tens of $\mu\text{g.l}^{-1}$ Cu, but some kinds of natural waters may contain as much as 3 mg.l^{-1} Cu. The concentrations in some acid mine waters can be as high as several hundreds of mg.l^{-1} . Copper metal is sometimes obtained from such waters. Sea water contains $0.001 - 0.09 \text{ mg.l}^{-1}$ Cu.

Copper comes to groundwaters chiefly from the oxidation degradation of sulphide ores, to a lesser extent from copper hydroxides and carbonates. Man-made sources of this element comprise industrial waste waters and algicides – agents to limit the growth of algae especially in vine-growing areas where copper compounds have long been used as fungicides.

Copper in natural waters occurs in the soluble form as well as absorbed on solids (12–97 % of total Cu). The most widespread forms include hydrated ion Cu^{2+} , carbonate complexes $[\text{CuCO}_3(\text{aq})]^0$ and $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$. Significant complex-forming agents – polyphosphorites may bound copper into stable chelate structures. Humine acids, which can bound as much as 90 % of copper into stable complexes, have similar properties.

Simple ion Cu^{2+} and hydrocomplexes are toxic to fish and algae. Its toxicity depends mainly on water hardness and increases synergically in combinations Cu/Al/Zn, Cu/Cd/Zn, Cu/Zn, Cu/Zn/Ni, Cu/Zn/phenol, Cu/phenol and Cu/ H^+ . Copper is essential to humans. Acute poisoning by copper and its salts is extremely rare as it does not accumulate in the human body so readily as Hg or Pb. Chronic diseases are rare, too. $1 - 5 \text{ mg.l}^{-1}$ Cu in water causes an unpleasant clutching taste. WHO permits 1 mg.l^{-1} Cu in drinking water while Slovak standard No. 75 7111 only 0.1 mg.l^{-1} .

Average copper content in the Atlas's groundwaters is $1.89 \pm 5.43 \mu\text{g.l}^{-1}$ and median $0.9 \mu\text{g.l}^{-1}$. Copper is fairly evenly distributed throughout the Slovak territory. Local anomalies are found mostly near mineral occurrences (exemplified by Smolník in the Spišsko-gemerské rudohorie). Vast majority of anomalies, however, is caused by man-made sources, mainly in traditional vine-growing areas, such as the Malé Karpaty, Nitra and Tokaj areas. Over the past 20 years, vine-growing spread also into lowlands where it may become a major source of copper.

OLOVO (Pb)

(atómová hmotnosť 207,2)

Koncentrácia olova v podzemných vodách sa pohybuje rádovo iba v jednotkách až desiatkach $\mu\text{g.l}^{-1}$. Vyšší obsah sa zistil v oblastiach, kde voda prichádza do kontaktu s olovenými rudami (tu môže olovo dosahovať koncentráciu vyššiu ako 5 mg.l^{-1}). V morskej vode je hodnota obsahu olova $0,004\text{--}0,005 \text{ mg.l}^{-1}$.

Prírodným zdrojom olova v podzemných vodách sú nerasty anglesit a ceruzit. Najrozšírenejšou olovenou rudou je galenit, ten však len v malej miere podlieha chemickej a biochemickej oxidácii (pokiaľ sa nevyskytuje v prítomnosti iných sulfidických rúd, ktorých oxidáciou vzniká kyselina sírová). Významným sekundárnym zdrojom olova sú výfukové plyny motorových vozidiel a priemyselné emisie.

V prírodných vodách prevažuje z rozpustených foriem Pb^{2+} a $[\text{PbCO}_3(\text{aq})]^0$, ktoré môžu byť v širšom rozmedzí hodnôt pH dominantnou formou výskytu. V alkalickom prostredí sa môžu tvoriť aj komplexy $[\text{Pb}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$, $[\text{Pb}(\text{OH})_2(\text{aq})]^0$ a $[\text{PbOH}]^+$. Olovo sa viaže aj na humínové kyseliny a fulvo-kyseliny a tvorí stredne silné cheláty. V prírodnom prostredí podlieha olovo prostredníctvom pôsobenia baktérií alkylácii a vytvára niekoľko organických derivátov $(\text{CH}_3)_3\text{Pb}^+$.

Olovo patrí medzi toxické látky. Akútne otravy bývajú veľmi zriedkavé, vyskytujú sa však otravy chronické, pretože olovo sa akumuluje v kostiach, pečeni a obličkách. Deti sú v istej miere senzitivne aj na nízky obsah olova vo výfukových plynoch a na kontaminovanú pitnú vodu. Chronické otravy olovom spôsobené používaním závadnej pitnej vody boli opísané v tridsiatych rokoch, v súčasnosti sa už nepoužívajú olovené rozvodné potrubia.

WHO odporúča pre pitnú vodu smernú hodnotu olova $0,05 \text{ mg.l}^{-1}$, čo je aj najvyššia medzná hodnota STN 75 7111. Súčasný štúdie však doporučujú redukovať medznú hodnotu pre pitnú vodu na $0,02 \text{ mg.l}^{-1}$ a pre kojencov na $0,01 \text{ mg.l}^{-1}$.

Priemerný obsah olova v podzemných vodách vzorkového materiálu atlasu je $1,1 \pm 3,16 \mu\text{g.l}^{-1}$ a medián z celého súboru je pod hodnotou detekčného limitu (vyše 50% obsahov nedosahuje detekčný limit). Lokálne anomálie koncentrácií olova v podzemných vodách sú zapríčinené predovšetkým sekundárnymi bodovými zdrojmi a polymetalickými sulfidickými rudnými asociáciami a formáciami, ktoré obsahujú olovo najmä vo forme galenitu.

LEAD (Pb)

(atomic weight 207.2)

Lead concentration in groundwaters amounts to only several $\mu\text{g.l}^{-1}$ to tens of $\mu\text{g.l}^{-1}$. Higher concentrations occur in areas where water contacts lead ores. In such places, lead concentrations may exceed 5 mg.l^{-1} . Sea water contains $0.004\text{--}0.005 \text{ mg.l}^{-1}$.

Natural sources of lead in natural water include anglesite and cerussite. Major lead mineral, galena is resistant to chemical and biochemical oxidation, unless accompanied by other sulphidic ores the oxidation of which produces sulphide acid. Car exhaust fumes and industrial emissions are major secondary sources of this element.

Soluble forms in natural waters are dominated by Pb^{2+} and $[\text{PbCO}_3(\text{aq})]^0$ which prevail in a wide range of pH values. Complexes $[\text{Pb}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$, $[\text{Pb}(\text{OH})_2(\text{aq})]^0$ and $[\text{PbOH}]^+$ may form in an alkaline environment. Lead is also bound to humine and fulvo acids and creates moderately strong chelates. Under natural conditions, lead undergoes alkylation through bacterial activity and forms several organic derivatives $(\text{CH}_3)_3\text{Pb}^+$.

Lead is a toxic element. Acute poisoning is extremely rare, but chronic one occurs more frequently as lead accumulates in bones, liver and kidneys. Children are partly sensitive to even low lead contents in exhaust fumes and contaminated drinking water. Chronic lead poisoning caused by contaminated potable water was described in the 1930s, nowadays lead water pipes are no longer used.

Slovak standard No. 75 7111 permits the highest lead content in drinking water 0.05 mg.l^{-1} and WHO recommends the same content. Recent studies, however, claim that lead concentrations in potable water should not exceed 0.02 mg.l^{-1} and even 0.01 mg.l^{-1} if drunk by babies.

Lead contents in the Atlas's groundwaters averaged $1.1 \pm 3.16 \mu\text{g.l}^{-1}$. Median of the entire sample population was below the value of the detection limit (over 50% of samples yielded contents below the detection limit). Local lead anomalies in groundwaters are mostly caused by secondary point sources and base-metal sulphide galena-dominated occurrences.

ORTUŤ (Hg)

(atómová hmotnosť 200,59)

Ortuť je za hypergénnych podmienok v elementárnom stave kvapalina a vyznačuje sa prchavosťou, čo sa berie do úvahy pri odbere a analýze vzoriek vôd. V prírodných vodách sa nachádza v množstve iba niekoľko desiatín $\mu\text{g.l}^{-1}$, zriedka v jednotkách $\mu\text{g.l}^{-1}$.

Ortuť ako kov sa vyskytuje vo valenčnom stave +1 a +2. Väčšina anorganických zlúčenín ortuti má nízku rozpustnosť. Koeficient rozpustnosti Hg_2Cl_2 je $10^{-17.9}$, HgS okolo 10^{-50} . Vo väčšine prírodných podmienok v hypergennom prostredí sa ortuť vyskytuje iba v nepatrných koncentráciách, ale napríklad metánové baktérie môžu transformovať kovovú ortuť na organické formy ako sú metylortuť HgCH_3^+ . Monometylový ortuťnatý ión je dobre rozpustný vo vode. Baktérie môžu produkovať aj dimetylortuť $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$, ktorá má nižšiu prchavosť. Ostatné organické formy ortuti, ako napríklad etylortuťnatý chlorid ($\text{C}_2\text{H}_5\text{HgCl}$) pochádzajú z priemyselnej výroby a najčastejšie sa používajú ako fungicidy. Pomerne veľké množstvo Hg sa do životného prostredia dostalo pri priemyselnej výrobe v elektrolýze, kde sa používa ako katalyzátor. Do ovzdušia sa dostáva aj pri spaľovaní uhlia.

Výskyt ortuti v hlavných zložkách životného prostredia je s ohľadom na jej vysokú toxicitu veľmi prísne limitovaný. Je dokumentovaná aj schopnosť Hg akumulovať sa v potravinovom reťazci, napr. v tkanive rýb. Prípady extenzívnej otravy ľudí ortuťou sa vyskytli napríklad v Japonsku ako dôsledok lokálnej priemyselnej výroby.

Slovenská norma pre pitnú vodu STN 75 7111 limituje ortuť hodnotou koncentrácie $0,001 \text{ mg.l}^{-1}$ (najväčšia medzná hodnota), teda rovnako ako odporúčanie WHO. Najvyššia medzná hodnota je odvodená na základe priamych aj oneskorených toxických účinkov. Ide o nervový a obličkový jed kumulatívneho charakteru s gonádotropnými účinkami. Rozsah príjmu pitnou vodou je limitovaný na 9–16%. Výrazne toxickejšie sú organické formy Hg (napr. alkylortuť), preto je prítomnosť ortuti v pitnej vode nežiaduca.

Koncentrácie ortuti v podzemných vodách na území Slovenska sú veľmi nízke, pretože dané hypergénne podmienky nie sú vhodným prostredím na mobilizáciu Hg do vodných roztokov, ale najmä preto, že koncentrácia Hg v najrozšírenejších horninových typoch je veľmi nízka. Vyše 92% vzoriek vykazovalo koncentráciu $0,18 \mu\text{g.l}^{-1}$ alebo nižšiu, čiže na alebo pod hranicou detekčného limitu. Iba približne 3,5% vzoriek malo koncentráciu Hg v rozmedzí $0,25 - 1 \mu\text{g.l}^{-1}$. Koncentrácie nad $5 \mu\text{g.l}^{-1}$ sú zriedkavé, pričom sa sporadicky zistili po celom území.

MERCURY (Hg)

(atomic weight 200.59)

The collection and analysis of water samples cannot ignore the fact that, under hypergene conditions, elementary mercury is a volatile liquid. Natural waters contain a mere tenths of $\mu\text{g.l}^{-1}$, rarely several $\mu\text{g.l}^{-1}$.

Mercury is a metal occurring in valences +1 and +2. Most inorganic mercury compounds are poorly soluble. Solubility product of Hg_2Cl_2 is $10^{-17.9}$ and that of HgS is about 10^{-50} . Mercury concentrations are negligible in hypergene environments under most natural conditions. However, methane bacteria can transform metallic mercury into organic forms, such as methyl-mercury HgCH_3^+ . Monomethyl mercury ion is readily soluble in water. Bacteria are also capable of producing dimethyl mercury $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ which is little volatile. Other organic mercury forms, like ethylmercuric chloride $\text{C}_2\text{H}_5\text{HgCl}$, are industrially produced and are used largely as fungicides. Considerable amounts of Hg have been released into the environment by industrial electrolysis where mercury is used as a catalyst. Coal burning also releases mercury into the atmosphere.

Given its high toxicity mercury concentrations are strictly limited in major spheres of the environment. Hg accumulates in food chains, e.g. in fish which caused extensive poisoning in Japan as a result of local industrial pollution.

WHO's as well as Slovak standards for drinking water permit the maximum mercury concentration of 0.001 mg.l^{-1} . The highest permissible concentration has been derived from mercury's direct and postponed toxicity. It is a nerve and kidney poison of cumulative character and gonadotropic effects. Water accounts for 9–16% of mercury intake. Hg organic forms like alkylmercury are even much more toxic and therefore the presence of mercury in drinking water is undesirable.

Mercury concentrations in Slovakia's groundwaters are very low as local hypergene conditions do not permit Hg mobilization into streams, but mainly because Hg concentrations in prevailing rock types are extremely low. More than 92% of samples had concentrations at or below the detection limit ($0.18 \mu\text{g.l}^{-1}$). A mere 3.5% of samples contained between 0.25 and $1 \mu\text{g.l}^{-1}$ Hg. Exceptional concentrations over $5 \mu\text{g.l}^{-1}$ are irregularly and randomly distributed all over Slovakia's territory.

SELÉN (Se)

(atómová hmotnosť 78,96)

Geochemicky sa selén podobá síre, je však v zemskej kôre oveľa menej zastúpený. S ohľadom na geochemické vlastnosti selénu sú jeho koncentrácie v prírodných vodách veľmi nízke, dosahujú zväčša 0,1–0,3 $\mu\text{g.l}^{-1}$. V niektorých vysoko mineralizovaných vodách v špecifických podmienkach však jeho koncentrácie dosahujú až 3,0 mg.l^{-1} .

Selén sa v životnom prostredí vyskytuje v roztokoch vo forme seleničitanov SeO_3^{2-} s valenciou 4⁺ a seleničnanov SeO_4^{2-} s valenciou 6⁺. Môže byť redukovaný na nerozpustnú formu Se^0 a môže formovať precipitát ferroselanit FeSe_2 za redukčných podmienok. Seleničnany môžu byť sorbované do amorfných železitých hydroxidov. Selén v prítomnosti železa sa môže vyzrážať s pyritom alebo môže tvoriť minerál FeSe_2 . Viaže sa aj na oxidy železa a uránonosné minerály. Selén sa veľmi často priemyselne využíva napr. pri výrobe farbív a pigmentov, nehrdzavejúcej oceli a v gumárenskom priemysle. Obsahujú ho aj priemyselné hnojivá. Môže sa koncentrovať v niektorých rastlinách a je esenciálnym prvkom pre živočíchy. Vo vysokých koncentráciách je však pre človeka toxický.

Už v tridsiatych rokoch nášho storočia bolo o seléne známe, že je príčinou svalovej atropie a alkalózy dobytka a že má silné toxické účinky. Až neskôr, v roku 1957 sa zistila aj jeho významná biologická funkcia. Je totiž jedným z najvýznamnejších bioprvkov nevyhnutných pre správne fungovanie živočíšnych orgánov.

Koncentrácia selénu v pitnej vode je limitovaná STN 75 7111 najvyššou medznou hodnotou 0,01 mg.l^{-1} , takisto je to v odporúčaní WHO.

Vyššie 82% vzoriek podzemných vôd na území Slovenska vykazovalo koncentráciu selénu menšiu alebo rovnú 1 $\mu\text{g.l}^{-1}$, čiže na hranici, alebo pod hranicou detekčného limitu. Iba približne 0,5% vzoriek malo koncentráciu Se nad 10 $\mu\text{g.l}^{-1}$. Priemerný obsah tohto prvku vo vzorkovom materiáli atlasu je $0,91 \pm 1,62 \mu\text{g.l}^{-1}$ a medián 0,5 $\mu\text{g.l}^{-1}$. Výraznejšie zvýšené koncentrácie sa viažu na zóny najvyššieho zjavného znečistenia podzemných vôd (hlavne Podunajská a Východoslovenská nížina), pričom dosahujú hodnoty 5–20 $\mu\text{g.l}^{-1}$. Extrémne hodnoty (nad 25 $\mu\text{g.l}^{-1}$, maximálne 45 $\mu\text{g.l}^{-1}$) nie sú konformné s nijakým určitým horninovým prostredím obehu podzemných vôd.

SELENIUM (Se)

(atomic weight 78.96)

Geochemically, selenium resembles sulphur but is much less abundant in the earth's crust. Owing to its geochemical properties, selenium concentrations in natural waters are extremely low, mostly 0.1–0.3 $\mu\text{g.l}^{-1}$. However, under specific conditions the concentrations in highly mineralized waters may reach as much as 3 mg.l^{-1} .

Selenium naturally occurs as four-valent selenites SeO_3^{2-} and six-valent selenate SeO_4^{2-} . It can be reduced to insoluble Se^0 . It can also form precipitate ferroselanite FeSe_2 under reducing conditions. Selenates can be sorbed on amorphous ferric hydroxides. Iron in pyrite can precipitate selenium to form the mineral FeSe_2 . Selenium is also bound to iron oxides and uranium minerals.

Selenium is very extensively used in industrial production, such as production of dyes and pigments, stainless steel and rubber. It is also contained in industrial fertilizers. It has been documented that the element can accumulate in some plants and is essential to animals. Nevertheless, high selenium concentrations are toxic to humans.

As early as in thirties of this century, selenium was known to cause cattle alkali disease and blind staggers and was therefore regarded as highly toxic. Its important biological function was recognized later in 1957. Now it is viewed as a major element needed for proper functions of animal organs.

According to Slovak and WHO's standards, the maximum permissible selenium concentration in drinking water is 0.01 mg.l^{-1} .

Selenium concentrations in more than 82% of groundwater samples do not exceed 1 $\mu\text{g.l}^{-1}$; therefore, it is next to, or below the detectability limit. In only some 0.5% of the samples the concentration of selenium exceeded 10 $\mu\text{g.l}^{-1}$. Average Se content in the Atlas's samples is $0.91 \pm 1.62 \mu\text{g.l}^{-1}$ and median 0.5 $\mu\text{g.l}^{-1}$. Major highs attaining 5–20 $\mu\text{g.l}^{-1}$ are associated with the zones of maximum or obvious groundwater-pollution (mainly the Danube and the Eastern Slovakian lowlands). Extreme values (over 25 $\mu\text{g.l}^{-1}$, up to 45 $\mu\text{g.l}^{-1}$ Se) are not bound to a certain rock environment of groundwater circulation.

ZINOK (Zn)

(atómová hmotnosť 65,38)

Zinok je kov, ktorý sa v prírodných vodách bežne vyskytuje vo valenčnom stave +2. Do prostredia sa primárne dostáva pri zvetrávaní hornín. Sekundárne zdroje súvisia s tým, že zinok je jedným z najbežnejšie priemyselne používaných kovov. Najrozšírenejšie je jeho uplatnenie v metalurgii, vo farbiarstvom (zinková beloba ZnO), farmaceutickom a gumárskom priemysle.

Z hľadiska hydrogeochémie je významná pomerne nízka rozpustnosť uhličitanu zinočnatého (rovnovážna konštanta 10^{-10}). Obsah Zn je limitovaný v alkalickom prostredí najmä pri hodnotách pH nad 8,3, kedy sú v roztoku prítomné uhličitanové ióny. Napríklad v rozmedzí pH 8–11 pri 610 mg.l^{-1} HCO_3^- je potom koncentrácia rozpusteného zinku menšia než $100 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$.

Zinok je pre rastliny a živočíchy esenciálnym prvkom, jeho vyššia koncentrácia je však pre niektoré druhy živočíchov vodných ekosystémov nežiadúca. V niektorých normách je obsah zinku v pitnej vode limitovaný, pretože vyššie koncentrácie spôsobujú zhoršenie chuťových vlastností vody, ale bez ďalších negatívnych zdravotných vplyvov. STN 75 7111 limituje koncentráciu tohto prvku v pitnej vode medznou hodnotou 5 mg.l^{-1} , odporúčanie WHO ju však nelimituje.

Stanovená medzná hodnota zodpovedá prahovej koncentrácii chuti, pričom prah priamych toxických účinkov na človeka je asi 30 mg.l^{-1} .

Priemerná koncentrácia zinku v podzemných vodách na území Slovenska je $0,27 \text{ mg.l}^{-1}$ a medián iba $0,02 \text{ mg.l}^{-1}$. Koncentráciu pod detekčným limitom použitej metódy ($0,001 \text{ mg.l}^{-1}$) vykazovalo iba nízke percento vzoriek (asi 15%). Variabilita koncentrácie zinku je pomerne veľká, najvyššia koncentrácia dosiahla 373 mg.l^{-1} , koncentráciu vyššiu ako $0,18 \text{ mg.l}^{-1}$ vykazovalo vyše 20% vzoriek. Koncentrácie nad normovanú hodnotu (5 mg.l^{-1}) boli už veľmi zriedkavé (asi 0,5% vzoriek). Z mapy distribúcie hodnôt koncentrácií zinku vidieť, že najnižšie koncentrácie ($0,025 \text{ mg.l}^{-1}$) sa viažu na podzemné vody horských oblastí jadrových pohorí, neovulkanitov a paleogénnych sedimentov. Zvýšené koncentrácie sú spojené s viac či menej kontaminovanými podzemnými vodami horských dolín, kotlín a nížin. Je však zrejmé, že neexistuje špecifický vzťah medzi horninovým prostredím obehu podzemných vôd a distribúciou hodnôt koncentrácie zinku v podzemných vodách. Jeho zdrojom v prípade vyšších koncentrácií je sekundárne znečistenie podzemných vôd.

ZINC (Zn)

(atomic weight 65.38)

Zinc is a metal commonly present in natural waters in valence +2. It is primarily released into the environment by rock weathering. Zinc is widely used in a variety of industries and therefore has a multitude of secondary sources. Major quantities of this metal are consumed in smelting, dye (zinc white), pharmaceutical and rubber industries.

Groundwaters are little affected by zinc thanks to the fairly low solubility of zinc carbonate (balance constant 10^{-10}), i.e. this phenomenon limits Zn concentration in water within a pH range where carbonate ion exist. For instance, at pH 8–11 and HCO_3^- content 610 mg.l^{-1} the concentration of dissolved zinc is below $100 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$.

Zinc is an essential element to plants and animals, but higher concentrations adversely affect certain water animals. Some drinking-water standards limit Zn concentrations, because higher contents worsen water taste although it is not harmful to health. Slovak standard No. 75 7111 permits the maximum Zn concentration in potable water 5 mg.l^{-1} , but WHO does not limit it at all.

The Slovak limit is based on taste-affecting concentration, as Zn concentrations below 30 mg.l^{-1} are not directly toxic to humans.

Average zinc concentration in Slovakia's groundwaters is 0.27 mg.l^{-1} and median is as little as 0.02 mg.l^{-1} . Low percentage of samples (about 15%) yielded contents below the detection limit of the method used (0.001 mg.l^{-1}). Zinc contents in Slovakia are highly variable, 20% of samples containing more than 0.18 mg.l^{-1} and the maximum concentration being 373 mg.l^{-1} . Contents above the limit value (5 mg.l^{-1}) were very rare. The map of Zn distribution shows that the lowest concentrations (0.025 mg.l^{-1}) are associated with groundwaters in mountain areas, notably core mountains, Neogene volcanics and Paleogene sediments. Increased concentrations occur in more or less polluted groundwaters in mountain valleys, basins and lowlands. No obvious relationship between Zn contents in groundwaters and rock types has been noted. Its higher concentrations in groundwaters are due to secondary pollution.

OXID KREMIČITÝ (SiO₂)

Oxid kremičitý je bežnou súčasťou chemického zloženia podzemných vôd. Jeho obsah kolíše od 1 do 30 mg.l⁻¹, v niektorých prípadoch dosahuje aj hodnoty vyše 100 mg.l⁻¹. Maximálne koncentrácie SiO₂ sú viazané vo vulkanicky aktívnych zónach na geotermálne vody a soľanky, kde sa vyskytli obsahy okolo 4000 mg.l⁻¹. V morskej vode je koncentrácia SiO₂ 0,04–8,6 mg.l⁻¹.

Primárnym zdrojom SiO₂ v podzemných vodách je hydrolytický rozklad alumosilikátov (živce, sludy, pyroxény, amfibolity, ílové minerály a pod.). Antropogénnym zdrojom SiO₂ môžu byť niektoré druhy priemyselných odpadových vôd (napr. výroba keramiky a skla) a fluorizácia pitnej vody.

V prírodných vodách sa SiO₂ vyskytuje v dvoch hlavných formách – ako rozpustný a v suspenzii, resp. v sedimentoch. Forma výskytu závisí od celkového chemického zloženia vody, pH a teploty. Pri hodnotách pH pod 9 vystupuje kremík prevažne v rozpustnej monomérskej forme ako kyselina tetrahydrogénkremičitá Si(OH)₄ a len čiastočne v koloidnej forme. V alkalických roztokoch sa môže kremík nachádzať v týchto unimolekulárnych iónoch: [SiO(OH)₃]⁻, [SiO₂(OH)₂]²⁻, [Si(OH)₅]⁻ a [Si(OH)₆]²⁻. Pri hodnotách pH nad 9 rozpustnosť kremíka vzrastá a vytvára polymerické silikáty [Si₂(OH)₅]²⁻, [Si₄O₆(OH)₆]²⁻, [Si₂O₃(OH)₄]²⁻. Tieto formy kremíka a jeho koloidy vytvárajú komplexy s Fe³⁺ a Mn²⁺, pričom komplexačná schopnosť s Fe²⁺ je podstatne menšia.

Zlúčeniny kremíka nie sú škodlivé pre vodné organizmy. Niektoré, napr. rozsievky, ich dokonca potrebujú na vytváranie hmoty schránok.

Z hygienického hľadiska sú zlúčeniny kremíka málo významné a nevyžadujú kontrolu. STN 75 7111 nelimituje hodnotu SiO₂, ale WHO odporúča obmedziť koncentráciu SiO₂ v pitnej vode na 15 mg.l⁻¹, pretože nie je vylúčená možnosť jeho vplyvu na steny tepien.

Priemerný obsah oxidu kremičitého v podzemných vodách vzorkovaného materiálu atlasu je 17,54 ± 13,54 mg.l⁻¹ s mediánom 13,10 mg.l⁻¹. Distribúcia oxidu kremičitého v podzemných vodách Západných Karpát je podmienená geologickou stavbou, antropogénne zdroje ovplyvňujú koncentráciu SiO₂ len ojedinele. Z toho vyplývajú aj nízke obsahy SiO₂ v horninovom prostredí s prevahou karbonátov a v podmienkach kryštalinika s rýchlym a plytkým obehom podzemných vôd (napr. Tatry). Naopak typickým prostredím so zvýšenými koncentraciami SiO₂ v podzemných vodách sú neovulkanické horniny, ktoré rýchlo podliehajú zvetrávaniu, v ktorých sú bežné obsahy SiO₂ aj nad 50 mg.l⁻¹.

SILICA (SiO₂)

Silica is a common constituent of groundwater chemistry. Its contents vary from 1 to 30 mg.l⁻¹ sometimes exceeding 100 mg.l⁻¹. The highest silica contents are associated with active volcanic zones with geothermal waters and brines which rarely contain as much as 4000 mg.l⁻¹. Silica contents in sea water amount to 0.04–8.6 mg.l⁻¹.

A primary source of silica in groundwater is hydrolytic decomposition of alumosilicates (feldspars, micas, pyroxenes, amphiboles, clay minerals, etc.).

Man-made sources of silica include some industrial effluent waters (e.g. from ceramics and glass industries) and fluoridation of potable water.

Silica occurs in natural waters in two main forms – dissolved and in suspension or in sediments. The form of occurrence depends on the overall water chemistry, pH and temperature. At pH below 9, silicium largely occurs in the dissolved monomer form as tetrahydrogensilicic acid Si(OH)₄ and only minor part is in the colloidal form. Silicium in alkaline solutions may be combined in the following unimolecular ions: [SiO(OH)₃]⁻, [SiO₂(OH)₂]²⁻, [Si(OH)₅]⁻ and [Si(OH)₆]²⁻. At pH above 9, silicium solubility increases and silicium forms polymeric silicates [Si₂(OH)₅]²⁻, [Si₄O₆(OH)₆]²⁻ and [Si₂O₃(OH)₄]²⁻. The above silicium forms and colloids create complexes with Fe³⁺ and Mn²⁺ much more rarely with Fe²⁺.

Silicium compounds are not noxious to water organisms, some of them, such as diatoms, even need it to build their shells.

From a hygienic point of view, silicium compounds are unimportant and need not be checked. State standard No. 75 7111 does not limit silica content in potable water, but WHO recommends that it should not exceed 15 mg.l⁻¹ because it may possibly affect the composition of blood-vessel walls.

Average silica content in the Atlas's groundwater samples amounts to 17.54 ± 13.54 mg.l⁻¹, median being 13.10 mg.l⁻¹. Silica distribution in West Carpathian groundwaters is controlled by geological structure, man-made sources being mostly negligible. Low silica contents occur in carbonate-dominated areas or in crystalline massifs with shallow groundwater circulation, such as the Tatry. In contrast, readily weathering Neogene volcanics (andesites, basalts and related volcanics) silica contents commonly exceed 50 mg.l⁻¹.

TVRDOSŤ VODY (Ca + Mg mmol.l⁻¹)

Tvrdość vody nie je v literatúre definovaná jednotne. Vychádza buď z analytického, alebo technologického hľadiska. Najprv bolo presadzované hľadisko technologické, kde pod pojmom tvrdość vody sa rozumeli všetky viacmocné ióny, ktoré sa nepriaznivo prejavovali v predprevádzkových vodách, čomu zodpovedalo tzv. Clarkove stanovenie tvrdości (patentované v roku 1847) mydlovým roztokom. Neskôr sa presadilo hľadisko analytické, t. j. tvrdość vody je daná buď súčtom Ca+Mg+Sr+Ba, alebo iba katiónov, ktoré sú viazané najviac a najčastejšie zastúpené v prírodných vodách Ca+Mg (obe sumy sú vyjadrené v mmol.l⁻¹). V minulosti sa tvrdość vody nesprávne rozdeľovala na chloridovú, síranovú, dusičnanovú, resp. prechodnú, stálu, uhličitanovú a neuhličitanovú. Prakticky všetky uvedené termíny sa v súčasnej hydrogeochemickej literatúre už nepoužívajú.

V Geochemickom atlase Podzemných vôd Slovenska pod pojmom tvrdość vody rozumieme súčet obsahov Ca+Mg v mmol.l⁻¹. Z málo rozpustných zlúčenín vápnika a horčíka majú v hydrogeochemii a technológii najväčší význam: uhličitan, podvojný uhličitan CaMg(CO₃)₂, CaSO₄, fluoridy a fosforečnany.

Pri zahrievaní vody môže prichádzať k vylučovaniu CaCO₃, ktorý tvorí kal až tuhý nános tzv. inkrušt v kotloch a rozvodových potrubíach. Horčík je z tohoto hľadiska menej závadný, pretože MgCO₃ je podstatne rozpustnejší ako CaCO₃. Najviac nebezpečné sú inkrušty, ktoré vznikajú pri vyšších teplotách a tlakoch. Rozoznávajú sa tri základné typy: uhličitanový, síranový a kremičitanový, ktoré sa môžu vyskytovať v rôznych zmesiach.

Z hygienického hľadiska je suma Ca+Mg málo významná. Chuťovo sú najlepšie vody, ktoré obsahujú prevažne vápnik a hydrogénuhličitan. STN 75 7111 udáva odporúčanú hodnotu sumy Ca+Mg 0,9 mmol.l⁻¹. Z literatúry je známe štatistické zistenie, že v oblastiach, kde pitná voda obsahuje väčšie koncentrácie vápnika a horčíka je u obyvateľstva menší výskyt kardiovaskulárnych ochorení. Z hľadiska závlahového hospodárstva je dôležitý a limitovaný pomer medzi sodíkom, vápnikom a horčíkom vzhľadom ku potenciálnej možnosti tzv. zasolenia pôd.

Ako ukazuje mapa distribúcie hodnôt tvrdości vody v podzemných vodách na území Slovenska najnižšie koncentrácie sú viazané hlavne na vrcholové oblasti pohorí budované kryštalinikom a neovulkanickými horninami. Najvyššie hodnoty sa vyskytujú v oblastiach vnútrohorských depresíí, Východoslovenskej a Podunajskej nížiny, ktoré sú budované sedimentami s pomerne vysokým obsahom vápniťého tmelu. Priemerná hodnota tvrdości vody vo vzorkách atlasu má hodnotu 3,13 mmol.l⁻¹ a medián 2,8 mmol.l⁻¹.

WATER HARDNESS (Ca + Mg mmol.l⁻¹)

Water hardness is defined in several different ways. The definitions are based either on analytical or technological criteria. Initially prevailing, the technological point of view defines water hardness as all multivalent ions having adverse effects on water management. This definition was reflected in the so-called Clark's soap-solution hardness determination (patented in 1847). The analytical point of view has prevailed later. It defines water hardness either as the sum total Ca+Mg+Sr+Ba or only as the sum of bound cations Ca+Mg (both sum totals are in mmol.l⁻¹) which are most widespread in natural waters. In the past, water hardness was incorrectly classified as chloride, sulphate, nitrate or temporary, permanent, carbonate and noncarbonate. Almost all of these terms are no longer used in present-day hydrogeochemical literature.

In the Geochemical Atlas of Slovakia's Groundwaters, water hardness is understood as the sum of Ca+Mg contents in mmol.l⁻¹. Hydrogeochemically and technologically most significant poorly soluble compounds of calcium and magnesium comprise carbonates, bicarbonates CaMg(CO₃)₂, CaSO₄, fluorides and phosphates. Heating of water may result in CaCO₃ precipitation which gives rise to unconsolidated or solid deposits, so-called incrustations in boilers and water pipes. Magnesium is less noxious in this respect as MgCO₃ is much more soluble than CaCO₃. Incrustations formed at high temperatures and pressures are most dangerous. The three basic types: carbonate, sulphate and silicate occur in various ratios.

From a hygienic point of view, the sum total Ca+Mg is fairly insignificant. The most tasteful water is dominated by calcium and bicarbonates. The Slovak technical standard 75 7111 recommends that the sum Ca+Mg should be 0.9 mmol.l⁻¹. Published statistical data suggest that people in areas with water rich in calcium and magnesium are less likely to suffer from cardiovascular diseases. The sodium/calcium/magnesium ratio is significant for irrigation because it controls soil salination.

The map of hardness distribution shows that the lowest concentrations are found largely in summit areas of mountain ranges underlain by crystalline rocks and Neogene volcanics. The hardest groundwaters occur in intramontane depressions as well as the East Slovak and Danube Lowlands underlain by sediments fairly rich in calcareous cement. Water hardness in the Atlas' samples averages 3.13 mmol.l⁻¹ and its median is 2.8 mmol.l⁻¹.

AGRESÍVNY CO₂

Všeobecne agresivita je vlastnosť vody, ktorá spôsobuje rozrušovanie určitého materiálu, potrubí, objektov a zariadení. Na základe hlavných príčin podmieňujúcich agresívne účinky vôd rozoznávame nasledovné vody: s nízkym obsahom rozpustených solí, s nízkou hodnotou pH, obsahujúce agresívny CO₂, s vysokým obsahom síranov a s vysokým obsahom horčíka.

Vo vzorkách podzemných vôd bol stanovený agresívny CO₂ priamo. V praxi sú tiež používané výpočtové metódy, resp. určenie pomocou nomogramov. Priame stanovenie, tzv. Heyerova (mramorová) skúška spočíva v zistení prírastku HCO₃⁻ po ustanovení rovnováhy s CaCO₃, ktorý sa pridáva do vzorkovanej vody. Prírastok HCO₃⁻ je spôsobený rozpúšťaním CaCO₃ a voda je agresívna.

Zdrojom agresívneho CO₂ v podzemných vodách sú predovšetkým vplyvy primárnych faktorov, z ktorých najdôležitejšie sú: kvalita infiltrujúcich alebo zdrojových vôd, charakter pôdneho pokryvu a horninového prostredia a spôsob a doba interakcie vody s horninovým prostredím.

Okrem toho môžu podzemné vody navyše získať agresívny charakter niektorými ďalšími procesmi, napr. miešanie, iónovýmena, oxidácia a pod. V podmienkach Západných Karpát sa na zvýšenom obsahu agresívneho CO₂ v obyčajných podzemných vodách nemalou mierou podieľajú rozptýly minerálnych vôd preplyných oxidom uhličitým a výrony suchého oxidu uhličitého. Vplyv antropogénnej činnosti na vznik agresívneho CO₂ sa prejavuje len zriedkavo.

Nepriaznivé účinky agresívneho CO₂ sa prejavujú hlavne voči stavebným materiálom a horninovému prostrediu. V prípade účinkov na betón, oxid uhličitý reaguje s hydroxidom vápenatým podľa rovnice: $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. V ďalšom štádiu dochádza k hydrolytickému rozkladu kremičitanov a alumosilikátov, čo má za následok rozrušovanie betónu. Aj nízke obsahy agresívneho CO₂ sú nebezpečné najmä v prípadoch prúdiacej vody. Kritériá vlastností týchto vôd obsahuje STN 73 1001, *Základová pôda pod plošnými základmi*.

Priemerná hodnota agresívneho CO₂ vo vzorkách atlasu je $6,75 \pm 12,6 \text{ mg.l}^{-1}$. Najväčší agresívny charakter majú podzemné vody viazané na kryštalínium Západných Karpát. V rámci kryštalínika sa javia ako najagresívnejšie podzemné vody z najvyššie položených oblastí a najmenej agresívne vody z oblastí s najnižšou nadmorskou výškou. Podzemné vody neovulkanitov majú v priemere tiež vysoký obsah agresívneho CO₂ s tým rozdielom oproti kryštalíniku, že vykazuje pomerne veľkú plošnú variabilitu. Podzemné vody ostatných geologických celkov vykazujú celkovo nižší obsah agresívneho CO₂ s lokálnymi anomáliami, ktoré sú zapríčinené uvedenými primárnymi faktormi.

AGGRESSIVE CO₂

Aggressiveness generally is water's ability to decompose some materials, pipes, objects and installations. With regard to the main factors controlling water aggressiveness, the following types of waters have been distinguished: those with a low content of dissolved salts, low pH, containing aggressive CO₂, rich in sulphates and rich in magnesium.

Aggressive CO₂ in groundwater samples was determined directly. Calculation methods and/or nomogram determinations are also applied in practice. Direct determination, the so-called Heyer's (marble) test measures the increase in HCO₃⁻ after an equilibrium between the water and added CaCO₃ was established. HCO₃⁻ increase is caused by CaCO₃ dissolution which means that the water is aggressive.

Aggressive CO₂ in groundwater mostly came from primary sources, the most important of which are as follows: quality of recharged or source waters, character of soil cover and rock environment and manner and duration of the water-rock interaction.

In addition, groundwater can become aggressive through some other processes, such as mixing, ion-exchange, oxidation, etc. In the West Carpathians, increased aggressive CO₂ contents in fresh waters are often caused by disseminated occurrences of mineral waters loaded with carbon dioxide and by emanations of dry carbon dioxide. Human activity rarely gives rise to aggressive CO₂.

Aggressive CO₂ attacks mainly building materials and rocks. In case of concrete, carbon dioxide reacts with calcium hydroxide according to the equation: $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. In the next stage, hydrolytic dissolution of silicates and alumosilicates results in the destruction of concrete. Even low contents of aggressive CO₂ are dangerous, notably in case of flowing water. The criteria for these waters' properties are stated in the Slovak standard 73 1001 *Foundation soil under areal foundations*.

The average aggressive CO₂ content in the Atlas' samples is $6.75 \pm 12.6 \text{ mg.l}^{-1}$. The most aggressive groundwaters are bound to the West Carpathian crystalline unit. In the crystalline unit, the most aggressive groundwater is found in the highest elevations and the least aggressive one in the lowest-lying areas. Groundwater in Neogene volcanic is also on average rich in aggressive CO₂, but its contents here are more variable than in the crystalline unit. Groundwater in the other geological units generally contains less aggressive CO₂, local anomalies being caused by the above-mentioned primary factors.

CHEMICKÁ SPOTREBA KYSLÍKA (ChSK_{Mn})

Aby sa zistila rýchlo a relatívne presne miera znečistenia organickými látkami alebo obsah oxidovateľného materiálu vo vode, používa sa štandardná metóda oxidácie za mokra. Na rozdiel od oxidácie organických látok vo vode za prírodných podmienok (pomalá oxidácia kyslíkom za účasti mikroorganizmov, čo je podstatný proces samočistiacich prírodných procesov) je v laboratórnych podmienkach použitá „drastická“ metóda silným anorganickým činidlom, v našom prípade manganistanom draselným (KMnO₄).

Výsledky sa vyjadrujú ekvivalentne v mg.l⁻¹ spotreby kyslíka. Zriedkakedy sa zhodujú s výsledkami biologickej spotreby kyslíka, sú však veľmi nápomocné pri porovnávacích štúdiách z plošného i časového hľadiska. Chemická spotreba kyslíka vyjadruje podiel chemicky rozložiteľných organických látok vo vodách. Hodnoty ChSK sa v technológii vody prepočítavajú a porovnávajú s tzv. teoretickou spotrebou kyslíka, ktorá udáva stupeň chemickej oxidácie organických látok až na CO₂ a H₂O. Stupeň oxidácie sa vyjadruje v percentách.

Podľa STN 75 7111 *Pitná voda* je hodnota ChSK_{Mn} 3 mg.l⁻¹ medzná a zároveň indikuje potrebu podrobnejšie skúmať kvalitu vody. Túto hodnotu možno prekročiť až do 3,5 mg.l⁻¹, ale len ak priemerná ročná hodnota neprekročí 3 mg.l⁻¹. Hodnota ChSK_{Mn} vyššia ako indikačná naznačuje, že vo vode môžu byť organické látky vrátane organických škodlivín. Je to dôvod na to, aby sa stanovili humínové látky (v prípade sfarbených vôd), organicky viazaný chlór, chloroform alebo iné látky. Pri nechlórovanej vode je prípustná korekcia zistenia ChSK_{Mn} na prítomné humínové látky (do výšky ich medznej hodnoty) v približnej relácii 1 mg.l⁻¹ humínových látok na 0,85 mg.l⁻¹ ChSK_{Mn}.

Priemerná hodnota spotreby kyslíka v podzemných vodách na území Slovenska dosahuje 2,27 ± 1,94 mg.l⁻¹ O₂ a medián 1,76 mg.l⁻¹ O₂. Iba neveliké množstvo vzoriek (asi 1,5%) vykazovalo hodnoty vyššie ako 4 mg.l⁻¹ O₂. Extrémne vysoké hodnoty 8–12 mg.l⁻¹ O₂, a lokálne až vyše 40 mg.l⁻¹ O₂ sa viaže najmä na povodie Moravy v Záhorskej nížine. Na ostatnom území sa takéto hodnoty namerali iba sporadicky. Pre prevažnú časť územia Podunajskej nížiny, Východoslovenskej nížiny, Ipel'skej, Lučenskej a Rimavskej kotliny sú charakteristické hodnoty chemickej spotreby kyslíka v podzemných vodách v rozsahu 2–6 mg.l⁻¹ O₂.

CHEMICAL OXYGEN DEMAND COD_{Mn}

Standard wet-oxidation method was employed to quickly and fairly accurately determine pollution by organic matter or content of oxidizable material in water. Unlike the oxidation of organic matter in water under natural conditions (slow oxidation aided by microorganisms – a major factor of natural self-cleaning natural process), laboratories employ a „drastic“ method using a strong inorganic agent like potassic Hypermanganate (KMnO₄) used in our laboratory.

The results are given in mg.l⁻¹ of oxygen consumption. Although rarely equal to biological oxygen consumption, they are very useful in comparative studies from areal and temporal points of view. Chemical oxygen demand (COD) gives the percentage of chemically-soluble organic matter in water. COD values in water technology are adjusted and compared with the so-called theoretical oxygen demand which expresses the degree of organic-matter chemical oxydation down to CO₂ and H₂O. The oxydation degree is given in per cent.

Slovak standard No. 75 7111 determines limit value COD_{Mn} 3 mg.l⁻¹. At the same time this value indicates that water quality must be examined in more detail. Concentrations up to 3.5 mg.l⁻¹ are tolerated provided that annual average does not exceed 3 mg.l⁻¹. Higher concentrations suggest possible presence of organic matter of animal or plant origin and other organic pollutants. In this case, humine acids in colorated waters, organic-bound chlorophyll and possibly other quality indices must analysed. COD_{Mn} in unchlorinated waters may be adjusted to huminous matters (up to their limit content), 1 mg.l⁻¹ huminous matter equalling roughly 0.85 mg.l⁻¹ COD_{Mn}.

Average oxygen consumption in Slovakia's groundwaters is 2.27 ± 1.94 mg.l⁻¹ O₂ and median 1.76 mg.l⁻¹. Few samples (approx. 1.5%) yielded contents over 4 mg.l⁻¹ O₂. Extremely high concentrations 8–12 mg.l⁻¹ O₂ and locally even above 40 mg.l⁻¹ O₂ occur primarily in the Morava Basin in Záhorie Lowland. Such high concentrations are rare in the rest of Slovakia's territory. Chemical oxygen consumption in groundwaters of the Danube, Ipel', Lučenec, Rimava and East Slovakian basins usually attains 2–6 mg.l⁻¹ O₂.

6. REGIONÁLNA HYDROGEOCHÉMIA

V závislosti od komplikovanej geologickej stavby a štruktúrno-hydrogeologických podmienok obehu podzemných vôd možno na území Slovenska vyčleniť niekoľko hydrogeologických komplexov. Každý z nich poskytuje iné podmienky formovania chemického zloženia podzemných vôd a ich cirkulácie. Sú to tieto celky: kryštalikum, paleozoikum, mezozoikum, flyšové pásmo, bradlové pásmo, vnútrokarpatský paleogén, sedimentárny neogén, neogénne vulkanity a kvartér.

Jednotlivé hydrogeologické komplexy sa vyznačujú rôznym stupňom zvodnenia a priepustnosti, rôznym charakterom režimu a obehu podzemných vôd. Podľa mineralogicko-petrografického charakteru infiltračnej, transportno-akumulačnej a výstupovej časti hydrogeologického cyklu sa každý z nich vyznačuje svojim vlastným chemickým zložením podzemných vôd. Relatívne pestrá a vertikálne i horizontálne premenlivá litofaciálna výplň vyčlenených komplexov podmieňuje veľkú variabilitu chemického zloženia podzemných vôd, a to aj v rámci jednotlivých komplexov.

Systemizáciu chemického zloženia podzemných vôd vyčlenených hydrogeochemických skupín v rámci hydrogeologických komplexov znázorňujú Piperove systemizačné diagramy, ktoré sú doplnené o vyjadrenie celkovej mineralizácie (obr. 9–15). Základné štatistické charakteristiky chemického zloženia vôd jednotlivých skupín sú uvedené v závere tejto kapitoly.

Nasledujúca časť podáva zhodnotenie základných procesov tvorby chemického zloženia podzemných vôd a zachytáva regionálne osobitosti vyčlenených celkov z hľadiska zastúpenia hlavných zložiek (Na, K, Ca, Mg, NO_3 , Cl, SO_4 , HCO_3 a SiO_2), vedľajších (Fe, Mn, NH_4 , F a PO_4) a stopových zložiek (Li, Al, Hg, Se, Zn, As, Sr, Ba, Cd, Cr, Cu, Pb, Sb) a skupinových parametrov, ako je hodnota celkovej mineralizácie, hodnota pH, agresívny CO_2 a ChSK_{Mn} .

6.1. Základné procesy tvorby chemického zloženia podzemných vôd

6.1.1. Prírodné faktory

Tvorba chemického zloženia podzemných vôd prebieha v zložitom systéme hydrologicko-hydrogeologického cyklu vody. Na každom stupni tohto systému sa chemické zloženie vody mení. Za iniciálnu zložku vstupujúcu do systému možno pokladať najmä atmosférické zrážky a povrchovú vodu (v prípade podzemných vôd aluviálnych sedimentov). Ďalším stupňom, v ktorom sa odohrávajú zmeny chemického zloženia iniciálnych vôd je vegetačný pokryv, pôdny profil a horninové prostredie.

V tejto schéme možno vyčleniť základné podmienky tvorby chemického zloženia podzemných vôd:

1. Klimatické podmienky s hlavným vplyvom na množstvo zrážok a teplotné zmeny, od ktorých závisí akumulácia a topenie snehu a biologická aktivita.
2. Fyzicko-geografické podmienky s hlavným vplyvom na hydrologickú sieť, charakter vegetačného a pôdneho pokryvu.
3. Geologické podmienky, ktoré majú hlavný vplyv na geologickú pozíciu, typy hydrogeologických štruktúr, mineralogicko-petrografický charakter horninových typov a pod.
4. Tektonické podmienky s hlavným vplyvom na charakter hydrogeologických štruktúr a prínos plynov do podzemných vôd.
5. Hydrodynamické podmienky, najmä charakter priepustnosti v infiltračnej, transportno-akumulačnej a výstupovej fáze, rýchlosť a smery prúdenia podzemných vôd.

Geochemické procesy súvisiace s tvorbou chemického zloženia podzemných vôd predstavujú komplex fyzikálnych, fyzikálno-chemických a biochemických procesov, ktoré sa v jednotlivých konkrétnych typoch uplatňujú v rôznych kombináciách a s rôznou intenzitou.

Geochemické procesy prebiehajúce v podzemných vodách možno rozdeliť na:

1. Transportné, t. j. pohyb infiltrujúcich vôd vo všetkých fázach ich hydrogeologického cyklu (infiltračná, transportno-akumulačná, výstupná). V podstate ich možno rozdeliť na procesy konvektívneho transportu, resp. hydrodynamickú disperziu a difúzne procesy.
2. Procesy prebiehajúce vo vodnej fáze, medzi ktoré môžeme zaradiť miešanie, rozpúšťanie a zrážanie, tvorbu komplexov a ich rozpad, disociáciu a rekombináciu, protolýzu a oxidačno-redukčné reakcie.
3. Interakcie voda–hornina, kde medzi najdôležitejšie fyzikálno-chemické reakcie patrí sorpcia a desorpcia, rozpúšťanie a zrážanie, hydrolýza,

6. REGIONAL HYDROGEOCHEMISTRY

With regard to the complexity of geological structure and structural-hydrogeological conditions of groundwater circulation, Slovak territory can be divided into the following hydrogeological complexes characterized by different conditions of the formation of groundwater chemical composition and circulation: crystalline unit, Paleozoic, Mesozoic, Flysch Belt, Klippen belt, Inner-Carpathian Paleogene, Neogene sediments, Neogene volcanics, Quaternary.

Each of the above hydrogeological complexes is characterized by different amounts of groundwaters, permeabilities, groundwater regimes and circulation controlled largely by the different mineralogic-petrographic character of the catchment, transport-accumulation and discharge sections of the hydrogeological cycle and has a distinctive groundwater composition. Fairly variegated and vertically as well as horizontally variable lithofacies result in highly variable groundwater chemistries also within the complexes.

Individual groundwater-chemistry categories in hydrogeochemical groups in the hydrogeological complexes are illustrated in Piper's systematization diagrams supplemented with T.D.S. (Fig. 9–15). Basic statistical characteristics regarding chemistry of the hydrogeochemical groups are given in at the end of this chapter.

Essential processes controlling the formation of groundwater chemistry and regional differences between the complexes as regards major (Na, K, Ca, Mg, NO_3 , Cl, SO_4 and HCO_3 , and SiO_2), minor (Fe, Mn, F and PO_4) and trace components (Li, Al, Hg, Se, Zn, As, Sr, Ba, Cd, Cr, Cu, Pb, Sb) and parameters, such as T.D.S. pH, aggressive CO_2 and COD_{Mn} are generally summed up in the following section.

6.1. Basic Processes of the Formation of Groundwater Chemistry

6.1.1. Natural factors

Groundwater chemistry evolves in a complicated system of hydrologic-hydrogeological water cycle where water chemistry is modified and changed in virtually each stage. Initial component entering the system is rain- and snowfall, and surface waters in the case of groundwaters in alluvial sediments. Further stages to modify the chemical composition of initial waters comprise vegetation, soil and rock setting.

Basic conditions controlling the formation of groundwater chemistry in the above-described scheme are as follows:

1. Climatic – controlling the amount of precipitation and temperature changes which in turn affect the accumulation and thawing of snow and biological activity
2. Physical-geographical – essentially controlling stream pattern, character of vegetation and soil cover
3. Geological – essentially controlling geologic setting, types of hydrogeological structures, mineralogic-petrographic character of rock types, etc.
4. Tectonic – controlling the character of hydrogeological structures, gases entering groundwaters,
5. Hydrodynamic – controlling permeability in catchment, transport-accumulation and discharge stages, rate and direction of groundwater flow

The geochemical processes of groundwater-chemistry formation comprise a complex of physical, physico-chemical and biochemical processes whose diverse combinations of various intensity take place in individual concrete circulation types.

Geochemical processes taking place in groundwaters may be divided as follows:

1. Transportational, i.e. regarding movement of recharging waters in all stages of hydrogeological cycle (recharge, transportation-accumulation, discharge). They can essentially be divided into the processes of convective transport, hydrodynamic dispersion and diffusion processes.
2. Processes in aqueous phase which include:
 - a) mixing processes
 - b) dissolution/precipitation
 - c) formation and decay of complexes
 - d) dissociation/recombination
 - e) protolysis
 - f) oxidation-reduction reactions
3. Water-rock interaction whose major physico-chemical reactions comprise:
 - a) sorption/desorption

oxidačno-redukčné reakcie, disociácia a rekombinácia, hydratácia a dehydratácia.

Fyzikálno-chemické vlastnosti pevnej fázy (mineralogické zloženie a mechanické vlastnosti horninového prostredia) určujú, ktoré z týchto procesov sa uplatňujú ako hlavné. Intenzita ich priebehu závisí od fyzikálno-chemických vlastností kvapalnej fázy a hydrodynamických, termodynamických, kinetických a oxidačno-redukčných podmienok fázového rozhrania.

Podľa toho, ako sa uplatňujú mineralizačné procesy rozdelil S. GAZDA (21) podzemné vody Západných Karpát na:

- karbonátogénne, pri ktorých je určujúcim mineralizačným procesom fázového rozhrania voda–hornina rozpúšťanie karbonátov podmienujúce kalciovo-(magnéziavo)-hydrogénuhličitanový (Ca-Mg-HCO_3) chemický typ podzemných vôd;
- sulfátogénne, pre ktoré je určujúcim mineralizačným procesom rozpúšťanie sadrovca a anhydritu, pričom podzemné vody získavajú kalciovo-sulfátový (Ca-SO_4) typ chemizmu;
- silikátogénne, kde určujúcim mineralizačným procesom fázového rozhrania je hydrolytický rozklad silikátov (v podmienkach Západných Karpát najmä neovulkanické komplexy, horniny kryštalínika, nevápnité psamiticko-psefitické horniny terciéru), v ktorých sa realizuje ich obeh;
- sulfidogénne, pri ktorých je hlavným mineralizačným procesom fázového rozhrania oxidácia sulfidov (v tomto type podzemných vôd zohrávajú dôležitú funkciu okrem týchto reakcií aj biochemické procesy);
- halogénne (v podmienkach prvého zvodneného horizontu sa v Západných Karpatoch tento genetický typ podzemných vôd vyskytuje len zriedka), kde hlavným mineralizačným procesom je rozpúšťanie halitu, pričom výsledkom sú vody natriovo-chloridového typu (Na-Cl);
- hydrosilikátogénne, pri ktorých sú hlavným mineralizačným procesom ionovýmienné reakcie najmä na ílových mineráloch, ale výmennú schopnosť majú aj hydroxidy železa a hliníka, apatit, sludy, glaukonit, gély SiO_2 , humínové kyseliny a ich soli a pod. (s charakteristickým Na-HCO_3 chemickým zložením);
- prechodné, pri ktorých sa uplatňujú dva z vymenovaných mineralizačných procesov, najmä rozpúšťanie karbonátov, hydrolyza a ionovýmienna;
- polygénne, na tvorbe ktorých sa v približne rovnakej intenzite a miere zúčastňuje niekoľko mineralizačných procesov.

4. Interakcie vody a organických látok, ktoré sú charakterizované množstvom reakcií, najmä sorpciou a desorpciou, iónovýmiennou, zvyšovaním mineralizácie vôd s veľkým podielom organických látok, ktorý sa môže prejavovať aj typovo, hydrolyzou, tvorbou organických komplexov a ich rozpadom, katalýzou oxidačno-redukčných reakcií.

Tieto reakcie majú veľký význam pre tvorbu chemického zloženia podzemných vôd. Prebiehajú najmä vo vegetačnom pokryve a pôdnom profile (predovšetkým v koreňovej zóne), ale aj v samom horninovom prostredí kolektorov (typický príklad je redukcia síranov v kvapalnej fáze desulfurikačnými baktériami za produkcie sulfánu H_2S).

5. Interakcie voda–plyn, kde pôsobenie plynnej fázy v systéme závisí od jej množstva, zloženia a od termodynamických podmienok.

Prevládajúcou plynnou fázou je pôdna atmosféra a v kolektoroch najmä CO_2 , O_2 , menej N_2 , H_2S a inertné plyny. V tomto systéme sa uplatňuje zväčša rozpúšťanie a odplynenie, oxidačno-redukčné procesy, tvorba a rozpad komplexov

6. Procesy rozpadu všeobecne, medzi ktoré môžeme zaradiť rozpad prírodných rádionuklidov, odumieranie biomasy v rámci prirodzeného vegetačného vývoja, vplyvom potravinovej konkurencie a nepredvídanými ekologickými katastrofami a koaguláciu emulgovaných látok v kvapalnej fáze.

6.1.2. Antropogénne faktory

Podzemné vody patria medzi tie zložky životného prostredia, ktoré pomerne rýchlo a veľmi indikatívne odrážajú všetky negatívne impakty ľudskej aktivity. Je to dôsledok faktu, že podzemné vody zóny hypergenézy sú v bezprostrednom kontakte so všetkými základnými zložkami životného prostredia (atmosféra, biomasa, pôdy, zvetraliny, horniny, a to prostredníctvom infiltrujúcich zrážkových a povrchových vôd). V zložitom systéme životného prostredia nepôsobí len ako jeden z činiteľov prebiehajúcich procesov, ale aj ako médium, v ktorom sa odohráva väčšina podstatných procesov, vrátane transportu hmoty a migrácie chemických prvkov či zložiek, a teda aj kontaminantov.

- b) dissolution/precipitation
- c) hydrolysis
- d) oxidation-reduction reactions
- e) dissociation/recombination
- f) hydration/dehydration

Physico-chemical properties of solid phase (mineral composition and mechanic properties of rock setting) determine which of the above processes will be major ones. The intensity of these processes depends on the physico-chemical properties of liquid phase and hydrodynamic, thermodynamic, kinetic and oxidation-reduction conditions of phase interface.

With regard to the resulting presence of the above-mentioned so-called mineralization processes, groundwaters in the West Carpathians fall into the following categories (21):

- carbonatogenic whose dominant mineralization process at water-rock phase interface is carbonate dissolution which gives rise to calcium-(magnesium)-bicarbonate (Ca-Mg-HCO_3) type-chemistry
- sulphatogenic whose dominant mineralization process is gypsum and anhydrite dissolution which results in calcium-sulphate (Ca-SO_4) type chemistry
- silicatogenic whose dominant mineralization process at water-rock phase interface is hydrolytic dissolution of silicates along circulation routes (in West Carpathians mainly Neogene volcanic mountains, crystalline massifs, Tertiary noncalcareous psammitic-psephitic rocks)
- sulphidogenic whose dominant mineralization process at water-rock phase interface is sulphide oxidation. In addition, biochemical processes also play an important role in groundwaters of this kind
- halogenic waters rarely occur in the first aquifer in the West Carpathians. Principal mineralization process in groundwaters of this genetic type is halite dissolution resulting in sodium-chloride-type (Na-Cl) waters
- hydrosilicatogenic whose mineralization process is dominated by ion-exchange reactions mostly on clay minerals, but also on iron and aluminium hydroxides, apatite, micas, glauconite, silica gels, huminous acids and related salts, etc. These waters have Na-HCO_3 chemistry
- transient – dominated by two of the above-mentioned mineralization processes, chiefly carbonate dissolution, hydrolysis and ion-exchange
- polygenic – created by several mineralization processes of roughly equal intensity.

4. Water-organic matter interaction characterized by a number of reactions, notably:

- a) sorption/desorption
- b) ion-exchange
- c) increasing of T.D.S. by abundant organic matter which may even change the water type
- d) hydrolysis
- e) formation and decay of organic complexes
- f) catalysis of oxidation-reduction reactions

These reactions considerably influence the formation of groundwater chemistry. They take place mainly in vegetation cover, soil profile (predominantly in root zone), but also in aquifer rocks (sulphate reduction in liquid phase by desulphurization bacteria to produce hydrogen sulphide H_2S is a typical example).

5. Water-gas interactions in which gas-phase role depends on its amount, composition and thermodynamic conditions. The gas phase is dominated by soil atmosphere and in aquifers by CO_2 , O_2 , to a lesser extent also by N_2 , H_2S and inert gases. Principal processes in this system comprise:

- a) dissolution/degassing
- b) oxidation-reduction processes
- c) formation and decay of complexes

6. Decay processes in general which include:

- a) decay of natural radionuclides
- b) decay of biomass in the course of natural vegetation evolution, due to food competition and unpredicted ecological disasters
- c) coagulation of emulgated matter in liquid phase.

6.1.2. Anthropogenic factors

Groundwaters fairly quickly and very indicatively reflect all negative impacts of human activity. This results from the very close contact between groundwaters and all essential environmental constituents (atmosphere,

Prírodné procesy tvorby chemického zloženia podzemných vôd, ktorých podstatou sú geochemické a biochemické interakcie v systéme hornina–voda–atmosféra, sú v stále väčšej miere narúšané antropogénnymi faktormi. Výsledky regionálneho hydrogeochemického mapovania jasne preukázali, že negatívne dôsledky ľudskej činnosti na území Slovenska sa osobitne intenzívne prejavujú v celej hydrosfére, pričom celkový stupeň a rozsah znečistenia v prvom zvodnenom horizonte možno pokladať za výrazný. Treba pripomenúť, že v celoslovenskom rámci nehodnotíme znečistenie organickými látkami.

Na znečistenie podzemných vôd majú vplyv priemyselné, poľnohospodárske i komunálne zdroje znečisťovania s bodovým, líniovým aj plošným charakterom. Za východisko znečisťovania podzemných vôd však môžeme pokladať infiltrujúce zrážkové vody, ktoré vždy obsahujú určité množstvo kontaminantov ako výsledok samočistiacich mechanizmov v atmosfére. Z kvantitatívneho hľadiska sú však pre mineralizačné procesy podzemných vôd najdôležitejšie interakcie infiltrovaných vôd s vegetáciou, pôdou a horninovým prostredím. Kontaminanty (zlúčeniny a soli antropogénneho pôvodu) vstupujú do tohoto procesu vo všetkých jeho fázach – počnúc atmosférou a končiac horninovým prostredím.

Všetky tieto okolnosti sa špecificky odrážajú v charaktere distribúcie hodnôt koncentrácie chemických prvkov a zložiek v podzemných vodách prvého zvodneného horizontu územia Slovenska. V skutočnosti však metodika použitá v tomto atlase umožňuje posúdiť charakter a rozsah znečistenia podzemných vôd predovšetkým z hľadiska vplyvu rozdielnych typov hospodárskeho využívania krajiny na kvalitu podzemných vôd. Prírodné a antropogénne anomálie vybraných prvkov a zložiek z ekologického a vodohospodárskeho hľadiska budú prezentované v mapách mierky 1 : 200 000 po ukončení analytických prác pre všetky médiá projektu Geochemický atlas.

Na veľkej časti územia Slovenska práve charakter využitia krajiny prekrýva pri väčšine prvkov a zložiek vplyv geogénnych (primárnych) mineralizačných faktorov. Historicky sa situácia vyvinula tak, že vysoký až veľmi vysoký potenciál pre sociálne a ekonomické aktivity človeka poskytujú na Slovensku najmä oblasti nížin, viac či menej otvorených kotlín (medzihorských depresii) a nízkych pahorkatín. Práve na tieto oblasti sa viažu mnohonásobne vyššie koncentrácie síranov, chloridov, dusičnanov, fosforečnanov, draslíka, železa, mangánu, často zvýšené koncentrácie agresívneho oxidu uhličitého a mnohých kovov (Cu, Zn, Cd). Je to dôsledok tzv. koncentračného typu znečistenia. Jeho základnou črtou je celoplošné zvýšenie koncentrácie znečisťujúcich látok v podzemných vodách do takej miery, že v zásade nie je možné presne identifikovať podiel jednotlivých zdrojov znečistenia (priemyselných, poľnohospodárskych, komunálnych). Naopak v oblastiach vyšších pahorkatín, vrchovín, vysočín a veľhôr, ktoré sú na území Slovenska charakterizované (37) limitovaným (nízkym až veľmi nízkym) potenciálom pre ekonomické aktivity, sa pri mnohých prvkoch významnejšie prejavujú i geogénne faktory (dokumentovali sme to napr. v prípade sodíka, draslíka, hliníka a pod.), predovšetkým mineralogicko-petrografický charakter horninového prostredia obehu podzemných vôd.

Túto situáciu dokumentuje mapa stupňa kontaminácie podzemných vôd (obr. 8). Stupeň kontaminácie sa vypočíta takto:

a. Výpočet faktora kontaminácie pre každú analyzovanú zložku, ktorá prekračuje normatívnu hodnotu z STN 75 7111 Pitná voda:

$$C_{fi} = \frac{C_{Ai}}{C_{Ni}} - 1$$

pričom C_{Ai} = analytická hodnota i-tej zložky,
 C_{Ni} = normatívna hodnota i-tej zložky,
 C_{fi} = faktor kontaminácie i-tej zložky.

b. Výpočet stupňa kontaminácie pre analyzovanú vzorku:

$$C_d = \sum_{i=1}^n C_{fi}$$

kde C_d = stupeň kontaminácie vzorky.

Počet prekročených medzných hodnôt analyzovaných zložiek rozdelený na typy skúmaných zdrojov podzemných vôd dokumentuje tab. 3. Z tab. 3 je zrejmé, že najviac kontaminovaná je voda zo studní, vrtov, drenáží a štôlní.

biomass, soils, weathered mantle, rocks) facilitated by seeping meteoric and surface waters.

Within the complex system of the environment, groundwaters are not only one of the agents of the ongoing processes but also a substance in which the majority of important processes (material transport, migration of chemical elements and components including contaminants) takes place.

Natural processes controlling the formation of groundwater chemistry dominated by geochemical and biochemical reactions in the rock-water-atmosphere system are increasingly affected by human activities. Results of our regional hydrogeochemical mapping have yielded ample evidence that the adverse impacts of human activity in Slovakia are especially appalling in the whole hydrosphere and the degree and extent of pollution in the first aquifer are considerable. In this respect it is noteworthy that we do not make a nationwide assessment of organic pollution.

Groundwater pollution is caused by industrial, agricultural and household sources of point, linear and areal character. The initial state of groundwater pollution corresponds to infiltrating meteoric waters which always contain some pollutants as a result of self-cleaning processes in the atmosphere. Quantitatively, the most important stage of groundwater mineralization processes is the interaction of infiltrated waters with vegetation, soil and rock environment. Contaminants (man-made compounds and salts) enter all stages of this process beginning with the atmosphere and ending with the rock environment.

All these facts are reflected in the character of regional distribution of chemical elements and compounds in groundwaters of the first aquifer in Slovakia. In fact, our methods allow to assess the character and extent of groundwater pollution in Slovakia mainly as regards the impacts of various kinds of land use on groundwater quality. Man-made and geogenic anomalies of selected elements important from ecological and water-management points of view present in all environments will be illustrated at scale 1 : 200 000 following the completion of all analyses of the project. Natural and man-made anomalies of major elements and components significant from ecological and water-management points of view will be illustrated in maps at scale 1 : 200 000 after the analytical works on all media of the Geochemical Atlas Project are completed.

As to most elements and components, the impact of land-use character overshadows geogenic (primary) mineral factors over vast tracts of Slovakia's territory.

Human socio-economic activities in Slovakia traditionally concentrate in lowlands, more or less opened basins (intermontane depressions) and low hills. In these areas, sulphate, chloride, nitrate, phosphate, potassium, iron and manganese concentrations are increased many times. Concentrations of aggressive carbon oxide, oxidability and numerous metals (Cu, Zn, Cd) are also often increased as a result of so-called „concentration“-type pollution. Its characteristic feature is that concentrations of pollutants in groundwaters are increased on such an extensive area that individual pollution sources (industrial, agricultural, household) essentially cannot be identified. These aspects clearly result from maps of distribution of the above-mentioned components which best indicate groundwater pollution as well as from T.D.S. distribution in groundwaters of the first aquifer.

On the contrary, higher hills, mountains and uplands which permit only limited economic activities (37) display also geogenic anomalies of numerous elements (sodium, potassium, aluminium, etc.) controlled mostly by the mineralogic-petrographic character of rock environment along groundwater circulation routes. The scheme is illustrated on a map of groundwater contamination. (fig. 8). The degree of contamination was calculated as follows:

a) contamination factor was calculated for each analysed component which exceeds value permitted by Slovak standard No. 75 7111 for drinking water:

$$C_{fi} = \frac{C_{Ai}}{C_{Ni}} - 1$$

where C_{Ai} – analytical value of i-th component
 C_{Ni} – value of i-th component permitted by Slovak standard
 C_{fi} – contamination factor of i-th component

b) contamination degree of analysed samples was calculated as follows:

$$C_d = \sum_{i=1}^n C_{fi}$$

where C_d – contamination degree of sample

Najväčší výskyt stopových prvkov a tým aj najvyššie faktory kontaminácie Al, As, Cd, Cu a Hg vykazujú výtoky zo štôlní. Tomu zodpovedá aj distribúcia stupňa kontaminácie: najvyššie hodnoty sa viažu na nížinné oblasti so sústredenými antropogénnymi aktivitami a lokálne na oblasti s bývalými alebo súčasnými banskými prácami, ktoré možno pokladať za geogénno-antropogénne anomálie.

Ukazuje sa, že výsledky regionálneho geochemického mapovania v kombinácii s výsledkami dosiahnutými v rámci projektu regionálneho monitoringu kvality podzemných vôd (SHMÚ Bratislava) umožnia v blízkej budúcnosti kategorizovať územie Slovenska z hľadiska typu, plošného rozsahu, časových zmien i intenzity znečistenia podzemných vôd. Tento koncept (typ využitia krajiny a jeho vplyv na znečisťovanie životného prostredia) sa však bude musieť uplatňovať i v prípade vymedzovania znečistených oblastí na území Slovenska z hľadiska celkového vplyvu ľudských aktivít na životné prostredie.

The number of exceeded limit values of analysed components divided as to types of sampled groundwater sources is given in Tab. 3. The table suggests that the worst contaminated water is in wells, drillholes, drainage systems and mine adits. The highest concentrations and consequently also the highest contamination factors for Al, As, Cd, Cu and Hg occur in effluents from adits. Not surprisingly, the highest contamination degrees have been noted in centres of human activities in lowlands and locally also in past or present-day mining areas. The latter anomalies can be regarded as geogenic-man-made ones.

The results of our regional geochemical mapping along with those of the SHMÚ's (Slovak Institute of Hydrometeorology in Bratislava) groundwater-quality regional monitoring project will make it possible in the near future to classify Slovakia's territory into categories as to the type, areal extent, changes in time and intensity of groundwater pollution. This con-

POROVNANIE VYBRANÝCH UKAZOVATEĽOV STN 75 7111 (PITNÁ VODA) A STUPŇA ZNEČISTENIA PODZEMNÝCH VÔD VZORKOVÉHO MATERIÁLU ATLASU		TAB. 3 COMPARISON OF SELECTED INDICES OF SLOVAK TECHNICAL STANDARD NO. 75 7111 (DRINKING WATER) AND CONTAMINATION DEGREE OF GROUNDWATERS IN ATLAS'S SAMPLES											
Hodnotené parametre Assessed parameters		Počet prekročených limitných hodnôt Number of exceeded limit values											
Index	Limitná hodnota Limit value (mg.l ⁻¹)	Podzemné vody v celku Groundwater in total n = 16 359		Pramene Springs n = 8 857		Studne Wells n = 5 716		Vrty Boreholes n = 1 537		Drenáže Drainages n = 198		Štôlne Adits n = 51	
		n	%	n	%	n	%	n	%	n	%	n	%
C _d	0	5 968	36,48%	1 125	12,70%	3 775	66,04%	956	62,20%	91	45,96%	21	41,18%
MIN./T.D.S.	1 000	2 188	13,37%	101	1,14%	1 726	30,20%	336	21,86%	21	10,61%	4	7,84%
NO ₃	50	3 277	20,03%	229	2,59%	2 626	45,94%	390	25,37%	31	15,66%	1	1,96%
Cl	100	1 100	6,72%	42	0,47%	886	15,50%	160	10,41%	11	5,56%	1	1,96%
SO ₄	250	738	4,51%	100	1,13%	469	8,21%	134	8,72%	26	13,13%	9	17,65%
F	1,5	16	0,10%	6	0,07%	6	0,10%	3	0,20%	0	0,00%	1	1,96%
NH ₄	0,5	315	1,93%	150	1,69%	86	1,50%	62	4,03%	11	5,56%	6	11,76%
Fe	0,3	732	4,47%	212	2,39%	241	4,22%	255	16,59%	21	10,61%	3	5,88%
Mn	0,1	1 988	12,15%	402	4,54%	1 029	18,00%	508	33,05%	40	20,20%	9	17,65%
Al	0,2	170	1,04%	94	1,06%	55	0,96%	14	0,91%	4	2,02%	3	5,88%
As	0,05	50	0,31%	31	0,35%	8	0,14%	7	0,46%	1	0,51%	3	5,88%
Ba	1	9	0,06%	3	0,03%	6	0,10%	0	0,00%	0	0,00%	0	0,00%
Cd	0,005	71	0,43%	26	0,29%	32	0,56%	12	0,78%	0	0,00%	1	1,96%
Cu	0,1	12	0,07%	1	0,01%	8	0,14%	2	0,13%	0	0,00%	1	1,96%
Cr	0,05	31	0,19%	15	0,17%	14	0,24%	1	0,07%	1	0,51%	0	0,00%
Hg	0,001	54	0,33%	24	0,27%	21	0,37%	7	0,46%	1	0,51%	1	1,96%
Pb	0,05	5	0,03%	1	0,01%	4	0,07%	0	0,00%	0	0,00%	0	0,00%
Se	0,01	76	0,46%	2	0,02%	64	1,12%	9	0,59%	1	0,51%	0	0,00%
Zn	5	115	0,70%	4	0,05%	95	1,66%	16	1,04%	0	0,00%	0	0,00%

6.2. Geochemická charakteristika podzemných vôd základných hydrogeologických celkov

Hodnoty celkovej mineralizácie podzemných vôd kryštalinika sú v niektorých oblastiach v priemere len okolo 100 mg.l⁻¹. Veľmi výrazne závisia od nadmorskej výšky a od rýchlosti a dĺžky obehu podzemných vôd. Vo vrcholových častiach najvyšších pohorí (Tatry, Nízke Tatry) bývajú len okolo 30 mg.l⁻¹, lokálne i menej, v pohoriach s nadmorskou výškou pod 1 000 m (Malé Karpaty), dosahujú hodnoty až okolo 200 mg.l⁻¹. Vo všeobecnosti sú priemerné hodnoty celkovej mineralizácie podzemných vôd kryštalickej bridlice približne o 10 % vyššie než podzemných vôd granitoidov. Je to podmienené geomorfologickou pozíciou týchto komplexov, keďže granitoidy sú typické pre prevažnú väčšinu vrcholových partií horských masívov budovaných kryštalinikom.

Z hľadiska všeobecných ukazovateľov sa stredné hodnoty ChSK_{Mn} pohybujú od 1,0 mg.l⁻¹ do 1,5 mg.l⁻¹, čo poukazuje na pomerne nízky stupeň kontaminácie podzemných vôd. Obsah agresívneho CO₂ sa pohybuje v intervale od 13 mg.l⁻¹ do 23 mg.l⁻¹. Preto, a zároveň s ohľadom na nízke hodnoty celkovej mineralizácie sa podzemné vody kryštalinika pokladajú za tzv.

cept (land-use type and its environmental impacts), however, will have to be applied also to determine polluted areas in Slovakia as regards the overall impacts of human activities on the environment.

6.2. Geochemical Characteristics of Groundwaters of Major Hydrogeologic Units

T.D.S. values in groundwaters in crystalline massifs are as low as about 100 mg.l⁻¹. They are clearly controlled by altitude and consequently by the speed and length of groundwater circulation. In the summit sectors of the highest mountain ranges such as Tatry and Nízke Tatry, T.D.S. is commonly about 30 mg.l⁻¹ locally even less, but in lower mountains whose altitudes do not exceed 1 000 m (Malé Karpaty) it attains as much as 200 mg.l⁻¹. In general, T.D.S. values in groundwaters in crystalline schists are by 10 % higher than those in granitoids. This can be explained by the morphological position of both rock types as granitoids largely underlie summit parts of mountain ranges.

As far as general characteristics are concerned, COD_{Mn} mean values range from 1 to 1.5 mg.l⁻¹ suggesting a fairly low contamination degree of ground-

hladové, resp. agresívne vody. Koncentrácie hlavných prvkov sú v nich veľmi nízke. Z kationov prevládajú Ca a Mg, v aniónovej časti sú najviac zastúpené HCO_3 , SO_4 , Cl a NO_3 . Pokiaľ ide o zdroje makropolutantov, t. j. foriem dusíka, Cl a SO_4 , je to predovšetkým atmosférická depozícia a lokálne turistické a poľnohospodárske aktivity. Obsah stopových prvkov v podzemných vodách kryštalinika možno vyjadriť týmito zákonitosťami:

1. V prostredí kryštalických bridlic sú vyššie obsahy Zn, Cr a Al.
2. Ostatné stopové prvky majú približne rovnaké zastúpenie v prostredí granitoidných hornín aj kryštalických bridlic.

V oblastiach s výskytom rudných formácií a asociácií sa najvyššie koncentrácie prakticky všetkých stopových prvkov zistili v podzemných vodách kryštalinika Západných Karpát.

V dôsledku pestrého litologického zloženia **paleozoika** sa v jeho hydrogeologických celkoch stretávame s veľmi pestrým a rôznorodým chemickým zložením podzemných vôd. Zastúpené sú v nich takmer všetky základné chemické a genetické typy podzemných vôd. Hodnota ich celkovej mineralizácie rastie v rade metamorfity – vulkanity – sedimenty a prevažujú relatívne nízko mineralizované vody s celkovou mineralizáciou 100–200 mg.l^{-1} . Plošne najrozšírenejším typom chemického zloženia je Ca-Mg- HCO_3 typ a len v oblastiach rozsiahlejšieho výskytu sadrovcov, anhydritov a zvýšenej sulfidickej mineralizácie sa vyskytujú Ca-Mg- HCO_3 - SO_4 a Ca-Mg- SO_4 -typy. Pre takéto vody je charakteristický aj niekoľkonásobný nárast hodnôt celkovej mineralizácie, najmä v prípade vôd s kontaktom s evaporitmi aj nad 1000 mg.l^{-1} . Stredné hodnoty koncentrácie agresívneho CO_2 sa pohybujú od 13 mg.l^{-1} do 28 mg.l^{-1} a ChSK_{Mn} v úzkom intervale okolo 2 mg.l^{-1} . Z hlavných zložiek prevláda v podzemných vodách základných litotypov paleozoika Ca, ďalej Mg a Na, v aniónovej časti HCO_3 , SO_4 a NO_3 s Cl, ktorých vyššie hodnoty svedčia o antropogénnych zdrojoch (maximálne obsahy NO_3 sú okolo 35 mg.l^{-1}). Z vedľajších prvkov sú stredné hodnoty Mn a Fe okolo 0,03 mg.l^{-1} a 0,05 mg.l^{-1} s lokálnymi maximami v oblasti výskytu rudných formácií a asociácií. Obsah stopových prvkov sa udržiava v prevažne úzkom rozmedzí koncentrácií, napr. priemerné hodnoty hliníka sú okolo 0,17 mg.l^{-1} , zinku 0,04–0,06 mg.l^{-1} a pod. Hodnoty celkovej mineralizácie **podzemných vôd mezozoika** sa pohybujú prevažne v rozpätí 300–500 mg.l^{-1} a vcelku nevystupujú zásadné odlišnosti medzi vodami z vápencov, dolomitov prípadne zo zmiešaných vápencovo-dolomitových obehov. Odlišujú sa spravidla len hodnotou pomeru koeficientu Mg/Ca (v eq), ktorý pre podzemné vody z vápencov mávajú pod 0,25 (v čistých, hlavne organogénnych vápencoch aj pod 0,1) a podzemné vody obiehajúce v dolomitoch nad 0,75.

Najnižšie hodnoty celkovej mineralizácie podzemných vôd mezozoika majú pieskovcovo-kremencovo-zlepenkové súvrstvia (často až pod hodnotu 50 mg.l^{-1}). Priemerné hodnoty ChSK_{Mn} sa pohybujú od 1,9 mg.l^{-1} do 2,4 mg.l^{-1} . Hodnoty agresívneho CO_2 sú vzhľadom na prevládajúce zastúpenie karbonátov nízke až nulové. V hlavných zložkách takmer celého vývoja mezozoika prevláda v kationovom zložení Ca a Mg a v aniónovom HCO_3 a SO_4 . Vzhľadom na zraniteľné prostredie dosahujú koncentrácie dusičnanov hodnoty až 39 mg.l^{-1} a NH_4 aj viac ako 1 mg.l^{-1} . Typické pre horninové prostredie je pomerne nízke zastúpenie SiO_2 v podzemných vodách (okolo 10 mg.l^{-1}) a priemerné hodnoty stopových prvkov sa udávajú rádovo v stotínach až tisícinách mg.l^{-1} . Typické sú však koncentrácie bária, ktorých stredné hodnoty sa pohybujú v intervale 0,03–0,08 mg.l^{-1} .

Chemické zloženie **podzemných vôd flyšového pásma** závisí od zastúpenia jednotlivých litofácií, t. j. podielu pomeru ílovcov a pieskovcov v horninovom prostredí kolektorov. Najnižšie priemerné hodnoty celkovej mineralizácie (366 mg.l^{-1}) sú charakteristické pre pieskovcový vývoj. Maximálne hodnoty mineralizácie závisia od plošných, resp. lokálnych zdrojov kontaminácie a dosahujú až 2000 mg.l^{-1} . Hodnoty ChSK_{Mn} sa v závislosti od antropogénneho vplyvu pohybujú od 1,8 mg.l^{-1} do 5, 6 mg.l^{-1} . Prevažná väčšina podzemných vôd nevykazuje agresívny CO_2 . Z hlavných zložiek okrem Ca a Mg je podstatne zastúpený aj sodík. V aniónovej časti okrem dominujúceho HCO_3 , v oblastiach s vyšším výskytom sulfidickej síry sú sírany aniónom s rovnakým obsahom. Z hlavných zložiek sú lokálne vysoko zastúpené chloridy (až 120 mg.l^{-1}), ktorých zvýšené obsahy v tomto prostredí majú geogénny charakter a pochádzajú z rozptylu podzemných vôd hlbších obehov. Vo flyšovom pásme sú v mnohých prípadoch vytvorené anoxické podmienky, ktoré zapríčínujú zvýšenú koncentráciu vedľajších zložiek, najmä železa a mangánu, v extrémnych prípadoch aj tvorbu sulfánu (H_2S). Zo stopových prvkov má najvyššie zastúpenie v tomto prostredí zinok, ostatné stopové prvky sa pohybujú v koncentráciách tisícin až desaťtisícín mg.l^{-1} .

Podzemné vody viazané na **bradlové pásmo** majú hodnoty celkovej mineralizácie v rozmedzí 220 mg.l^{-1} –1 200 mg.l^{-1} v závislosti od zastúpenia

waters. Aggressive CO_2 content varies between 13 and 23 mg.l^{-1} . Because of their low T.D.S., groundwaters in the crystalline massifs are referred to as so-called „hungry or aggressive waters“. Concentrations of major elements are extremely low. Cations are dominated by Ca and Mg, whereas main anions include HCO_3 , SO_4 , Cl and NO_3 . Chief sources of macropollutants (N forms, Cl and SO_4) comprise atmospheric deposition and local tourist and agricultural activities. Trace-element concentrations in groundwaters are characterized by the following regularities:

- a) Zn, Cr and Al concentrations are higher in crystalline schists
- b) concentrations of the other trace elements in granitoid rocks roughly equal those in crystalline schists.

The highest concentrations of virtually all trace elements in groundwaters of the West Carpathian crystalline massifs occur in the vicinity of ore occurrences.

Variegated lithology in **Paleozoic hydrogeologic units** gave rise to extremely variegated and diverse groundwater chemistry. It consists virtually of all basic chemical and genetic types of groundwaters. T.D.S. values in groundwaters of the Paleozoic mostly range from 100 to 200 mg.l^{-1} and increase from metamorphosed rocks through volcanics to sediments. The most widely distributed chemical type is Ca–Mg– HCO_3 . Ca–Mg– HCO_3 – SO_4 and Ca–Mg– SO_4 types occur only near major gypsum and anhydrite occurrences or sulphide mineralization. T.D.S. of these waters is usually several times the normal one, sometimes even over 1000 mg.l^{-1} especially when the water contacts evaporites.

Mean concentrations of aggressive CO_2 are 13–28 mg.l^{-1} and COD_{Mn} oscillates closely around 2 mg.l^{-1} . Major components in Paleozoic groundwaters comprise Ca, Mg and Na as well as anions HCO_3 , SO_4 , NO_3 and Cl whose increased concentrations are related to human activities (maximum NO_3 concentrations are approx. 35 mg.l^{-1}). As regards minor elements, mean contents of Fe and Mn are around 0.05 and 0.03 mg.l^{-1} , respectively, local highs being located largely near ore occurrences. Trace-element concentrations are usually monotonous, e.g. average concentrations of aluminium are around 0.17 mg.l^{-1} and those of zinc between 0.04 and 0.06 mg.l^{-1} .

In the **Mesozoic**, T.D.S. varies mostly from 300 to 500 mg.l^{-1} . No major differences between waters from limestones, dolomites and mixed limestone-dolomite circulations have been noted. They differ only in their Mg/Ca coefficients (in eq. %) which are below 0.25 in groundwaters from limestones (even below 0.1 in pure, notably organogenic limestones) and above 0.75 in groundwaters circulating in dolomites.

The lowest T.D.S. values in the Mesozoic (often below 50 mg.l^{-1}) occur in sandstone-quartzite-conglomerate formations. Average COD_{Mn} values amount to 1.9–2.4 mg.l^{-1} . Aggressive CO_2 concentrations are low or none owing to the huge presence of carbonates. Throughout the Mesozoic, cations are dominated by Ca and Mg, and anions by HCO_3 and SO_4 . Because of the vulnerable environment, nitrate concentrations attain as much as 39 mg.l^{-1} and NH_4 over 1 mg.l^{-1} . Groundwaters here typically contain little silica (app. 10 mg.l^{-1}) and average concentrations of trace elements are a mere thousandths or hundredths of mg.l^{-1} . Barium contents are fairly high, their mean values being 0.03–0.08 mg.l^{-1} .

Groundwater chemistry in the **Flysch Belt** depends on the presence of individual lithofacies, i.e. share of claystones and sandstones in a given aquifer. The lowest T.D.S. values (366 mg.l^{-1}) are characteristic of sandstone facies. On the other hand, maximum T.D.S. values (up to 2000 mg.l^{-1}) are bound to areal or local sources of contamination. COD_{Mn} values vary from 1.8 to 5.6 with respect to human-related impacts. The vast majority of groundwaters is devoid of aggressive CO_2 . In addition to Ca and Mg, major components include also Na. Anions are dominated by HCO_3 , but sulphates are equally abundant in the vicinity of sulphide occurrences. High chloride contents (as much as 120 mg.l^{-1}) are of geogenic origin as they come from deeper groundwaters dispersed in the first aquifer. Widely distributed in the Flysch Belt, anoxic environments gave rise to increased concentrations of minor elements, notably iron and manganese, sometimes even hydrogen sulphide (H_2S). Zinc is the most abundant trace element, concentrations of the others are as little as thousandths or ten-thousandths of mg.l^{-1} .

Groundwaters in the **Klippen Belt** have T.D.S. between 220 and 1 200 mg.l^{-1} . It is controlled mainly by the percentage of carbonate and sandy-clayey-carbonate lithofacies. COD_{Mn} values vary around 2 mg.l^{-1} , locally around man-made sources up to 14 mg.l^{-1} . The vast majority of groundwaters is

karbonátovej a piesčito-ílovito-karbonátovej litofácie. Hodnoty ChSK_{Mn} sa pohybujú okolo 2 mg.l^{-1} , lokálne v prípade antropogénnych zdrojov do 14 mg.l^{-1} . Prevažná väčšina podzemných vôd na základe stredných hodnôt nevykazuje agresívny CO_2 . V kationovom zložení podzemných vôd absolútne prevažuje Ca a Mg, v aniónovom zložení hydrogénuhličitan a sírany. Z vodohospodársky významných zložiek dosahujú dusičnany koncentrácie do 40 mg.l^{-1} a maximálny obsah NH_4 je okolo $1,4 \text{ mg.l}^{-1}$. Zo stopových prvkov sa obsah hliníka pohybuje okolo $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$, zinku $0,02 \text{ mg.l}^{-1}$ a bária $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$. Ostatné stopové prvky sa pohybujú v koncentráciách rádovo stotín až tisícín mg.l^{-1} .

Chemické zloženie podzemných vôd viazaných na horninové prostredie **vnútrokarpatského paleogénu** je podobné zloženiu podzemných vôd flyšového pásma. Možno povedať, že hlavným rozdielom je väčší podiel antropogénnych zdrojov znečistenia, pretože paleogén je typický pre vnútrohorské depresie s väčšou koncentráciou osídlenia a priemyslu. Hodnota celkovej mineralizácie podzemných vôd sa pohybuje v intervale $370\text{--}560 \text{ mg.l}^{-1}$, lokálne dosahuje hodnoty nad 1000 mg.l^{-1} . Vplyv antropogénnych zdrojov odráža hodnota ChSK_{Mn} , ktorá lokálne dosahuje koncentrácie okolo 10 mg.l^{-1} . Obsahy agresívneho CO_2 nie sú vo všeobecnosti vysoké, čo je prejavom vplyvu karbonátového tmelu prítomného v litofáciách paleogénu. Zo základných zložiek prevláda vápnik a horčík, v aniónovom zložení podzemných vôd hydrogénuhličitan a sírany. Typické sú aj lokálne zvýšené obsahy sodíka najmä vo flyšovom vývoji paleogénu. Priemerné obsahy dusičnanov sa pohybujú okolo 9 mg.l^{-1} , lokálne do 40 mg.l^{-1} . Zo stopových prvkov majú najvyššie zastúpenie hliník a zinok.

Podzemné vody sedimentárneho neogénu majú hodnoty celkovej mineralizácie v rozmedzí od 130 mg.l^{-1} do 2700 mg.l^{-1} . Tento veľký rozdiel je spôsobený rozličným vývojom tohto komplexu. Nízke hodnoty sú typické pre ílovito-štrkovitý vývoj, stredné hodnoty pre bazálny neogén a vysoké hodnoty sú zapríčinené antropogénnymi zdrojmi s lokálnym aj plošným významom. Podľa toho sa koncentrácia ChSK_{Mn} pohybuje v rozpätí $1\text{--}38 \text{ mg.l}^{-1}$. Podzemné vody sú tu málo agresívne. Z hlavných zložiek prevláda Ca a Mg a vo významnej miere sa na chemickom zložení zúčastňuje Na. V aniónovej časti chemického zloženia podzemných vôd prevláda HCO_3 a SO_4 . Ďalšou významnou geogénnou zložkou je obsah chloridov. V antropogénne neovplyvnených podzemných vodách sa obsah dusičnanov pohybuje okolo 10 mg.l^{-1} , ale v ovplyvnených, a to najmä v hydrogeologických štruktúrach piesčito-ílovito-štrkovitého vývoja neogénu, je obsah dusičnanov enormne vysoký (medián $93,3 \text{ mg.l}^{-1}$ s maximálnou hodnotou až $862,7 \text{ mg.l}^{-1}$). Obsah vedľajších prvkov výrazne závisí od kontaminácie podzemných vôd. V antropogénne ovplyvnených vodách obsahy stopových prvkov rádovo prevyšujú ich hodnoty vo vodách neovplyvnených.

Podzemné vody vulkanických neogénnych formácií majú hodnoty celkovej mineralizácie v širokom rozmedzí $60\text{--}1900 \text{ mg.l}^{-1}$, pričom je zaujímavé, že najvyššie hodnoty sú viazané na zrudnené oblasti, a nie na antropogénne ovplyvnené podzemné vody. Hodnoty ChSK_{Mn} sa pohybujú v rozpätí $2\text{--}5 \text{ mg.l}^{-1}$. Obsahy agresívneho CO_2 sú zvýšené (stredné obsahy od 5 mg.l^{-1} do 16 mg.l^{-1}). Z hlavných zložiek dominuje v kationovom zložení Ca a Mg s lokálnymi prejavmi zvýšeného obsahu sodíka, v aniónovej časti hydrogénuhličitan, pričom v prípadoch podzemných vôd viazaných na efuzívne vulkanické horniny so zrudnením dominujú sírany.

Veľmi typickou zložkou podzemných vôd viazaných na vulkanický neogén je obsah SiO_2 , ktorého stredné koncentrácie sa pohybujú okolo 50 mg.l^{-1} (s výnimkou vulkanických efuzív so zrudnením). Zo stopových prvkov je zaujímavý obsah hliníka, ktorý miestami dosahuje až 58 mg.l^{-1} . Na oblasti výskytu rudných formácií a asociácií sa viažu aj lokálne anomálie stopových prvkov.

Podzemné vody kvartérnych sedimentov majú najväčšiu priestorovú variabilitu chemického zloženia a možno povedať, že sú aj najviac antropogénne ovplyvnené. Priemerné hodnoty celkovej mineralizácie sa v nich pohybujú vo veľmi širokom intervale od 50 mg.l^{-1} do 112 mg.l^{-1} (pre glaciogénne a glaci-fluviálne sedimenty) až po priemerné hodnoty $600\text{--}1000 \text{ mg.l}^{-1}$ (pre fluviálne sedimenty riečnych nív a nížinné sedimenty s hydraulickým vzťahom k povrchovým tokom). V prípade kvartérnych sedimentov, kde hlavným zdrojom dopĺňania podzemných vôd sú atmosférické zrážky, sa hodnota celkovej mineralizácie pohybuje okolo 235 mg.l^{-1} . Z hľadiska využívania podzemných vôd majú najväčší význam kvartérne sedimenty Podunajskej nížiny, ktoré v centre depresie dosahujú mocnosť až $400\text{--}450 \text{ m}$.

Všeobecne možno konštatovať, že podzemné vody prvého zvodneného horizontu, resp. nenasýtenej zóny v kvartérnych sedimentoch sú kontaminované. Svedčia o tom aj hodnoty skupinových ukazovateľov. Napríklad ChSK_{Mn} dosahuje maximálnu koncentráciu až 40 mg.l^{-1} a hodnoty pH sa pohybujú v slabo alkalickú oblasti. Z tohto hľadiska sú najmenej kontaminované glaciogénne a glaci-fluviálne sedimenty, najmä v horských oblastiach, kde sa

devoid of aggressive CO_2 . Cations in these groundwaters are vastly dominated by Ca and Mg, and anions by bicarbonates and sulphates. As regards components significant from a water-management point of view, nitrate concentrations attain up to 40 mg.l^{-1} and the maximum NH_4 content is 1.4 mg.l^{-1} . As to trace elements, aluminium concentrations are about 0.1 mg.l^{-1} , zinc 0.02 mg.l^{-1} and barium ones 0.1 mg.l^{-1} . Concentrations of the other trace elements amount to thousandths or hundredths of mg.l^{-1} .

Chemical composition of groundwaters in the **Inner Carpathian Paleogene** is similar to that in the Flysch Belt. The only substantial difference is only a higher percentage of man-made sources of pollution because the Paleogene typically underlies fairly densely populated and industrialized intermontane depressions. T.D.S. of groundwaters varies from 370 to 560 mg.l^{-1} , locally exceeding 1000 mg.l^{-1} . The presence of man-made sources is reflected by COD_{Mn} values which sometimes attain around 10 mg.l^{-1} . Contents of aggressive CO_2 are generally low due to carbonate cement in Paleogene lithofacies. Major components are dominated by calcium and magnesium. Bicarbonates and sulphates are the most plentiful anions in groundwaters. Sodium contents are locally increased, notably in the flysch lithofacies of the Paleogene. Average contents of nitrates vary around 9 mg.l^{-1} , locally reach up to 40 mg.l^{-1} . Aluminium and zinc are the most abundant trace elements.

Groundwaters in **Neogene sediments** have T.D.S. between 130 and 2700 mg.l^{-1} . Such big differences are caused by diverse lithofacies of Neogene sediments. Low values typically occur in clayey-gravelly lithofacies, medium in basal Neogene sediments and high near man-made sources of local or areal importance. Associated COD_{Mn} values range from 1 to 38 mg.l^{-1} . Groundwaters here are little aggressive. Major components are dominated by Ca, Mg and Na. HCO_3 and SO_4 are the most abundant anions in these groundwaters. Another significant geogenic component is chlorides. Nitrate concentrations in groundwaters unaffected by human activity vary around 10 mg.l^{-1} , but in contaminated groundwaters, particularly in sandy-clayey-gravelly lithofacies, the concentrations are enormously high as median is 93.3 mg.l^{-1} and maximum content as much as 862.7 mg.l^{-1} . Contents of minor elements are controlled by groundwater contamination. Concentrations of trace elements in groundwaters polluted by human activity are several times higher than in unaffected ones.

Groundwaters in **Neogene volcanic formations** have T.D.S. between 600 and 1900 mg.l^{-1} . Interestingly, the highest concentrations are found in mineralized areas and not in groundwaters affected by human activity. COD_{Mn} values are $2\text{--}5 \text{ mg.l}^{-1}$. Contents of aggressive CO_2 are increased, their mean values ranging from 5 to 16 mg.l^{-1} . Ca and Mg are predominant major cations, sodium contents are increased locally. Anions consist mostly of bicarbonates, but sulphates are also widespread, notably in groundwaters associated with effusive volcanics.

Groundwaters bound to Neogene volcanics are typically rich in silica whose mean contents are around 50 mg.l^{-1} except in mineralized effusives. As to trace elements, aluminium contents up to 58 mg.l^{-1} are noteworthy. Ore occurrences gave rise to local anomalies of trace elements.

Chemical composition of groundwaters in **Quaternary sediments** is the most variable in space and is most affected by human activities. Average T.D.S. values range widely from $50\text{--}112 \text{ mg.l}^{-1}$ in glacial and glaciofluvial sediments to $600\text{--}1000 \text{ mg.l}^{-1}$ in fluvial sediments of flood plains and lowland sediments hydraulically connected with surface streams. Quaternary deposits recharged mostly by meteoric precipitation have T.D.S. around 235 mg.l^{-1} . As regards groundwater exploitation, Quaternary deposits as much as $400\text{--}450 \text{ m}$ thick are of prime importance.

In general, we may conclude that groundwaters of the first aquifer or aeration zone in Quaternary sediments are contaminated. In addition to other evidence, this is suggested also by some group indices, such as COD_{Mn} up to 40 mg.l^{-1} and slightly alkaline pH. Least polluted are glacial and glaciofluvial sediments mainly in mountain areas devoid of man-made sources of contamination. Cations are dominated by Ca, Mg, and often also by Na mostly in so-called fluvio-genic waters (groundwaters directly hydraulically connected with a surface stream). Bicarbonates are the most widespread anions, but sulphates, chlorides and nitrates are widespread as well, in highly contaminated waters they even affect the water type. As regards minor components, iron and manganese concentrations in anoxic environments exceed 1 mg.l^{-1} . Higher

nevyskytujú zdroje antropogénnej kontaminácie. V kationovom zložení dominuje Ca a Mg, v mnohých prípadoch, spravidla pri tzv. fluviogénnych vodách (podzemné vody s priamym hydraulickým vzťahom k povrchovým tokom) je ďalšou podstatnou zložkou sodík. V aniónovej časti sú dominujúcou zložkou hydrogénuhličitan, ale v podstatnej miere sa tu uplatňujú aj sírany, chloridy a dusičnany, ktoré sa vo veľmi antropogénne ovplyvnených vodách prejavujú aj typovo. Z vedľajších zložiek je v niektorých oblastiach s podmienkami anoxického prostredia zastúpené železo a mangán v koncentráciách prevyšujúcich 1 mg.l^{-1} . Vyššie hodnoty agresívneho CO_2 sú typické pre podzemné vody glaciénných a glacifluviálnych sedimentov. Obsah stopových prvkov je vo väčšine prípadov v podzemných vodách kvartérnych sedimentov podmienený antropogénnymi zdrojmi. Najnižšie priemerné obsahy stopových prvkov majú podzemné vody glaciénných a glacifluviálnych sedimentov, pričom v prevažnej väčšine prípadov má najvyššie koncentrácie hliník a zinok.

concentrations of aggressive CO_2 are typical of groundwaters in glacial and glaciofluvial sediments. Trace-element concentrations in groundwaters of Quaternary deposits are largely of man-made origin. The lowest average concentrations of trace elements occur in groundwaters of glacial and glaciofluvial sediments. Aluminium and zinc have the highest contents.

ZÁKLADNÉ ŠTATISTICKÉ CHARAKTERISTIKY CHEMICKÉHO ZLOŽENIA PODZEMNÝCH VÔD					TAB. 4					BASIC STATISTICAL CHARACTERISTICS REGARDING GROUNDWATER CHEMISTRY					
	Podzemné vody kryštalinika Groundwaters of the crystalline unit					Podzemné vody kryštalinika Groundwaters of the crystalline unit					Podzemné vody kryštalinika Groundwaters of the crystalline unit				
	Granitoidy (n = 734) Granitoids (n = 734)					Kryštalické bridlice (n = 514) Crystalline schists (n = 514)					Granity + zrudnenie (n = 17) Granitoids + metallic ore mineralization (n = 17)				
	Mean	Median	Standard Deviation	Min.	Max.	Mean	Median	Standard Deviation	Min.	Max.	Mean	Median	Standard Deviation	Min.	Max.
pH	6,83	6,80	0,59	4,26	8,30	6,98	6,91	0,59	2,86	8,40	7,47	7,35	0,40	6,65	8,16
Mineralizácia / T.D.S.	112,13	95,52	66,36	14,95	432,91	120,85	100,17	74,80	24,59	641,94	136,24	109,55	71,46	56,04	289,83
Ca + Mg (mmol.l ⁻¹)	0,504	0,426	0,339	0,06	2,38	0,564	0,445	0,414	0,080	3,189	0,733	0,600	0,408	0,260	1,600
Tvrdosť / Hardness (°N)	2,561	2,061	1,877	0,177	13,330	2,946	2,241	2,208	0,000	17,860	3,896	3,361	2,126	1,457	8,420
Vodivosť / Conductivity (μS.cm ⁻¹)	126,1	108,0	76,5	13,0	550,0	132,4	111,0	83,9	23,0	630,0	158,8	129,0	86,9	66,0	363,0
Voľný CO ₂ / Free CO ₂ (mmol.l ⁻¹)	0,31	0,15	0,39	0,00	3,00	0,34	0,15	1,14	0,00	21,75	0,09	0,10	0,04	0,05	0,20
O ₂	8,2	8,6	2,3	0,7	13,4	8,2	8,5	2,3	1,1	13,2	9,8	10,4	2,0	2,9	11,6
ChSK _{Mn} / COD _{Mn}	2,05	1,52	1,78	0,24	16,32	2,06	1,60	1,62	0,32	17,44	1,15	1,04	0,44	0,64	1,84
Li	0,004	0,001	0,008	0,001	0,100	0,003	0,001	0,006	0,001	0,066	0,004	0,002	0,007	0,001	0,029
Na	4,50	3,65	3,56	0,10	33,00	4,31	3,60	2,95	0,05	21,00	4,23	1,90	7,43	1,30	32,40
K	1,36	1,10	1,19	0,05	13,60	1,17	0,90	1,17	0,05	17,20	0,76	0,80	0,38	0,30	1,80
NH ₄	0,086	0,025	0,162	0,025	1,560	0,044	0,025	0,059	0,025	0,540	0,028	0,025	0,013	0,025	0,080
Ca	14,28	12,02	9,85	1,20	62,52	14,47	11,06	11,44	1,60	86,73	18,27	15,23	9,36	7,21	36,07
Mg	3,58	2,92	2,72	0,50	22,86	4,92	3,89	3,77	0,50	34,83	6,74	5,11	4,73	1,22	17,51
Sr	0,082	0,070	0,064	0,005	0,770	0,079	0,050	0,282	0,005	5,000	0,491	0,120	0,787	0,010	2,690
Fe	0,047	0,010	0,208	0,005	4,942	0,095	0,010	0,787	0,005	11,400	0,011	0,005	0,010	0,005	0,040
Mn	0,009	0,003	0,036	0,003	0,788	0,016	0,003	0,100	0,003	1,693	0,004	0,003	0,004	0,003	0,020
F	0,07	0,05	0,12	0,05	3,00	0,08	0,05	0,15	0,05	3,00	0,05	0,05	0,00	0,05	0,05
Cl	3,22	2,13	3,68	0,18	40,78	3,30	2,30	3,63	0,35	35,46	1,29	1,24	0,26	0,89	1,95
SO ₄	23,17	17,59	18,22	0,41	112,50	21,49	15,31	24,71	0,74	364,84	33,00	22,30	28,10	5,76	89,54
NO ₃	5,91	3,50	7,14	0,25	38,90	5,75	3,50	7,23	0,25	39,80	2,59	1,20	2,64	0,25	8,70
PO ₄	0,045	0,005	0,118	0,005	1,500	0,026	0,005	0,074	0,005	1,440	0,244	0,110	0,397	0,005	1,350
HCO ₃	36,76	25,63	32,91	1,83	220,27	45,59	32,04	42,55	0,00	433,24	55,92	40,27	31,02	24,41	130,58
H ₂ SiO ₃	18,69	17,09	10,09	0,78	74,69	19,20	17,89	8,85	2,30	68,53	12,02	11,60	1,76	9,68	15,61
agr. CO ₂ / aggr. CO ₂	23,32	23,32	13,66	0,00	72,60	24,69	24,86	13,09	0,00	75,90	15,96	12,32	12,26	0,00	49,06
Cr	0,0011	0,0003	0,0039	0,0003	0,0700	0,0013	0,0003	0,0077	0,0003	0,1640	0,0003	0,0003	0,0002	0,0003	0,0009
Cu	0,0009	0,0006	0,0014	0,0003	0,0240	0,0011	0,0006	0,0032	0,0003	0,0670	0,0006	0,0003	0,0004	0,0003	0,0015
Zn	0,0295	0,0030	0,3123	0,0005	7,9860	0,0119	0,0040	0,0427	0,0005	0,6770	0,0014	0,0005	0,0022	0,0005	0,0090
As	0,0017	0,0005	0,0064	0,0005	0,1160	0,0020	0,0005	0,0057	0,0005	0,0940	0,1397	0,0350	0,2326	0,0085	0,8875
Cd	0,0008	0,0003	0,0142	0,0003	0,3850	0,0004	0,0003	0,0006	0,0003	0,0062	0,0005	0,0003	0,0005	0,0003	0,0017
Se	0,0007	0,0005	0,0004	0,0005	0,0034	0,0006	0,0005	0,0003	0,0005	0,0030	0,0009	0,0005	0,0006	0,0005	0,0027
Pb	0,0011	0,0005	0,0051	0,0005	0,1350	0,0009	0,0005	0,0015	0,0005	0,0200	0,0016	0,0005	0,0031	0,0005	0,0130
Hg	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0011	0,0001	0,0001	0,0000	0,0001	0,0005	0,0001	0,0001	0,0000	0,0001	0,0003
Ba	0,0588	0,0300	0,1015	0,0050	1,4500	0,0350	0,0100	0,0729	0,0050	1,0500	0,0479	0,0300	0,0579	0,0050	0,2000
Al	0,1912	0,0500	0,4558	0,0050	5,8200	0,2643	0,0900	0,5887	0,0050	6,7600	0,0409	0,0300	0,0358	0,0050	0,1200
Sb	0,0002	0,0001	0,0005	0,0001	0,0110	0,0003	0,0001	0,0006	0,0001	0,0071	0,3517	0,0380	0,6647	0,0015	2,3500

Údaje sú v mg.l⁻¹ s výnimkou vyznačených jednotiek a pH

Note: data in mg.l⁻¹ except for pH and otherwise stated

**ZÁKLADNÉ ŠTATISTICKÉ CHARAKTERISTIKY
CHEMICKÉHO ZLOŽENIA PODZEMNÝCH VÔD**
TAB. 5
**BASIC STATISTICAL CHARACTERISTICS
REGARDING GROUNDWATER CHEMISTRY**

	Podzemné vody kryštalinika Groundwaters of the crystalline unit					Podzemné vody kryštalinika Groundwaters of the crystalline unit					Podzemné vody kryštalinika Groundwaters of the crystalline unit				
	Granitoidy + antropogénny vplyv (n = 37) Granitoids + anthropogenic influence (n = 37)					Kryštalické bridlice + zrudnenie (n = 22) Crystalline schists + metallic ore mineralization (n = 22)					Kryštalické bridlice + antropogénny vplyv (n = 9) Crystalline schists + anthropogenic influence (n = 9)				
	Mean	Median	Standard Deviation	Min.	Max.	Mean	Median	Standard Deviation	Min.	Max.	Mean	Median	Standard Deviation	Min.	Max.
pH	6,36	6,40	0,54	5,41	7,78	7,33	7,55	1,09	2,86	8,16	6,53	6,70	0,70	5,12	7,35
Mineralizácia / T.D.S.	331,19	302,82	190,29	130,72	893,31	268,90	109,09	318,43	44,44	1220,05	247,10	206,22	97,82	146,88	446,70
Ca+Mg (mmol.l ⁻¹)	1,587	1,440	0,898	0,580	3,930	1,539	0,576	1,861	0,210	5,821	1,126	0,900	0,495	0,640	2,142
Tvrdosť / Hardness (°N)	5,804	4,121	5,159	0,883	18,441	6,152	2,989	8,140	0,000	31,852	4,113	3,238	3,262	1,236	11,997
Vodivosť / Conductivity (μS.cm ⁻¹)	373,5	352,0	206,4	144,0	980,0	302,3	123,0	346,5	52,0	1250,0	272,6	226,0	107,9	173,0	496,0
Voľný CO ₂ / Free CO ₂ (mmol.l ⁻¹)	0,89	0,70	0,49	0,05	2,10	0,27	0,10	0,54	0,05	2,60	0,68	0,60	0,46	0,08	1,35
O ₂	6,5	6,9	2,5	1,9	11,4	8,6	9,2	2,4	1,9	11,4	7,8	7,6	1,8	4,6	10,5
ChSK _{Mn} / COD _{Mn}	1,90	1,60	1,22	0,48	4,96	1,68	1,32	0,91	0,64	4,08	1,44	1,36	0,83	0,48	2,80
Li	0,012	0,005	0,016	0,001	0,079	0,008	0,002	0,017	0,001	0,077	0,010	0,009	0,008	0,001	0,026
Na	18,63	13,00	17,08	3,60	83,75	3,75	2,55	3,21	0,70	13,30	15,17	12,50	10,49	5,30	39,20
K	7,54	3,00	20,02	0,30	114,00	1,32	0,75	1,48	0,20	5,60	6,62	2,90	8,57	0,40	26,40
NH ₄	0,042	0,025	0,040	0,025	0,160	0,083	0,025	0,145	0,025	0,660	0,033	0,025	0,016	0,025	0,070
Ca	44,32	38,96	24,24	14,43	100,40	36,14	16,43	39,05	5,61	125,05	27,24	21,24	13,25	13,63	53,75
Mg	11,69	9,73	7,54	3,38	36,72	15,50	4,75	23,03	1,46	74,42	10,85	9,24	4,08	6,57	19,48
Sr	0,232	0,210	0,108	0,005	0,480	0,244	0,090	0,468	0,020	2,070	0,153	0,140	0,059	0,090	0,250
Fe	0,043	0,005	0,094	0,005	0,448	0,489	0,010	1,767	0,005	8,065	0,011	0,005	0,014	0,005	0,047
Mn	0,028	0,003	0,062	0,003	0,295	0,097	0,003	0,345	0,003	1,611	0,016	0,003	0,027	0,003	0,087
F	0,09	0,05	0,06	0,05	0,35	0,07	0,05	0,05	0,05	0,24	0,06	0,05	0,04	0,05	0,16
Cl	36,07	22,87	44,65	2,13	228,30	3,51	1,87	5,53	0,71	26,95	35,83	34,93	23,93	9,75	79,42
SO ₄	52,69	42,47	36,06	4,77	127,15	94,00	17,74	139,17	6,75	435,57	21,63	19,34	14,81	6,09	55,88
NO ₃	61,00	47,00	39,60	27,10	243,70	3,20	3,75	2,32	0,25	7,10	58,66	63,10	27,53	6,70	108,90
PO ₄	0,132	0,040	0,200	0,005	0,680	0,119	0,045	0,243	0,005	1,150	0,056	0,005	0,064	0,005	0,150
HCO ₃	67,94	42,71	64,86	9,15	216,61	75,44	45,46	82,32	0,00	330,11	45,29	33,56	40,77	12,81	147,05
H ₂ SiO ₃	30,09	31,59	11,48	9,92	58,02	17,42	12,82	14,55	5,85	68,53	25,03	28,82	8,42	10,57	35,71
agr.CO ₂ / aggr. CO ₂	29,77	33,44	16,09	0,00	56,10	13,93	14,85	10,79	0,00	40,70	31,73	30,58	20,87	0,00	73,26
Cr	0,0006	0,0003	0,0006	0,0003	0,0027	0,0012	0,0003	0,0028	0,0003	0,0131	0,0005	0,0003	0,0003	0,0003	0,0009
Cu	0,0017	0,0011	0,0021	0,0003	0,0118	0,0116	0,0006	0,0385	0,0003	0,1720	0,0008	0,0008	0,0004	0,0003	0,0015
Zn	0,3917	0,0160	1,3172	0,0005	7,4000	16,9940	0,0030	79,5150	0,0010	373,0000	0,1460	0,0080	0,2800	0,0010	0,6960
As	0,0009	0,0005	0,0009	0,0005	0,0038	0,0718	0,0245	0,1716	0,0005	0,8200	0,0008	0,0005	0,0007	0,0005	0,0025
Cd	0,0006	0,0003	0,0018	0,0003	0,0109	0,0013	0,0003	0,0027	0,0003	0,0129	0,0003	0,0003	0,0000	0,0003	0,0003
Se	0,0005	0,0005	0,0001	0,0005	0,0010	0,0009	0,0008	0,0005	0,0005	0,0020	0,0007	0,0005	0,0002	0,0005	0,0010
Pb	0,0014	0,0005	0,0029	0,0005	0,0160	0,0015	0,0005	0,0025	0,0005	0,0110	0,0007	0,0005	0,0003	0,0005	0,0010
Hg	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0003	0,0001	0,0001	0,0000	0,0001	0,0002	0,0001	0,0001	0,0000	0,0001	0,0001
Ba	0,1242	0,1000	0,0867	0,0050	0,4600	0,0357	0,0250	0,0305	0,0050	0,1000	0,0478	0,0400	0,0395	0,0050	0,1100
Al	0,1334	0,0600	0,2110	0,0050	1,1500	0,3841	0,0500	1,0264	0,0050	4,7900	0,2467	0,1200	0,4596	0,0100	1,4600
Sb	0,0002	0,0001	0,0002	0,0001	0,0009	0,0177	0,0030	0,0424	0,0001	0,1910	0,0002	0,0001	0,0002	0,0001	0,0007

 Údaje sú v mg.l⁻¹ s výnimkou vyznačených jednotiek a pH

 Note: data in mg.l⁻¹ except for pH and otherwise stated

ZÁKLADNÉ ŠTATISTICKÉ CHARAKTERISTIKY CHEMICKÉHO ZLOŽENIA PODZEMNÝCH VÔD					TAB. 6					BASIC STATISTICAL CHARACTERISTICS REGARDING GROUNDWATER CHEMISTRY					
	Podzemné vody paleozoika Groundwaters of the Paleozoic					Podzemné vody paleozoika Groundwaters of the Paleozoic					Podzemné vody paleozoika Groundwaters of the Paleozoic				
	Sedimentárne horniny (n = 167) Sedimentary rocks (n = 167)					Metamorfované horniny (n = 258) Metamorphic rocks (n = 258)					Vulkanogénne horniny (n = 147) Volcanic rocks (n = 147)				
	Mean	Median	Standard Deviation	Min.	Max.	Mean	Median	Standard Deviation	Min.	Max.	Mean	Median	Standard Deviation	Min.	Max.
pH	7,45	7,45	0,51	6,01	9,89	7,12	7,08	0,70	4,93	9,17	7,25	7,15	0,60	5,65	8,43
Mineralizácia / T.D.S.	250,70	210,90	157,10	47,80	1190,30	122,20	94,80	79,30	32,10	418,10	152,40	126,30	96,90	39,50	595,10
Ca+Mg (mmol.l ⁻¹)	1,427	1,220	1,005	0,210	7,997	0,633	0,440	0,516	0,089	2,941	0,829	0,645	0,638	0,100	4,101
Tvrdosť / Hardness (°N)	7,909	6,833	5,695	0,589	44,786	3,249	2,314	2,799	0,177	13,953	4,566	3,584	3,625	0,559	22,964
Vodivosť / Conductivity (μS.cm ⁻¹)	274,2	237,0	162,0	54,0	959,0	136,4	104,0	92,2	27,0	487,0	173,3	147,0	110,4	37,2	685,0
Voľný CO ₂ / Free CO ₂ (mmol.l ⁻¹)	0,24	0,15	0,27	0,00	1,66	0,23	0,15	0,30	0,00	3,00	0,22	0,15	0,23	0,00	1,95
O ₂	7,5	7,8	2,5	1,0	13,6	8,5	8,9	2,2	1,2	13,5	8,4	8,6	2,3	2,7	13,5
ChSK _{Mn} / COD _{Mn}	2,10	1,52	1,98	0,32	18,72	2,29	1,84	1,58	0,16	11,92	2,19	1,68	1,51	0,48	8,88
Li	0,004	0,002	0,007	0,001	0,085	0,002	0,001	0,002	0,001	0,018	0,003	0,001	0,004	0,001	0,031
Na	5,08	3,50	4,52	0,40	23,70	3,49	2,80	2,32	0,50	14,50	3,69	3,00	2,79	0,50	20,00
K	1,30	0,90	2,02	0,05	18,80	1,12	0,70	2,49	0,05	33,90	0,95	0,80	0,71	0,05	4,60
NH ₄	0,059	0,025	0,208	0,025	2,600	0,071	0,025	0,162	0,025	1,580	0,078	0,025	0,195	0,025	1,480
Ca	35,20	29,26	23,73	3,61	132,26	14,67	10,52	12,43	1,76	66,53	19,90	16,43	13,75	1,60	69,74
Mg	13,35	10,21	16,70	1,22	190,06	6,48	4,38	6,66	0,50	51,56	8,09	4,62	9,31	1,02	71,01
Sr	0,109	0,070	0,178	0,005	2,070	0,049	0,040	0,053	0,005	0,470	0,070	0,040	0,100	0,005	0,710
Fe	0,065	0,010	0,256	0,005	2,280	0,088	0,010	0,549	0,005	6,900	0,056	0,005	0,260	0,005	3,000
Mn	0,039	0,003	0,138	0,003	1,037	0,038	0,003	0,253	0,003	3,240	0,035	0,003	0,171	0,003	1,720
F	0,10	0,05	0,09	0,05	0,80	0,09	0,05	0,19	0,05	3,00	0,07	0,05	0,05	0,05	0,33
Cl	5,34	3,19	6,56	1,06	38,29	3,64	2,48	3,45	0,89	27,66	3,72	2,48	5,30	0,89	50,70
SO ₄	30,54	24,77	24,63	2,80	209,37	23,26	17,17	24,84	2,26	241,26	24,35	20,04	18,42	2,47	148,22
NO ₃	6,01	3,10	7,19	0,25	37,80	7,21	4,88	7,77	0,25	39,50	6,41	5,10	6,24	0,25	35,80
PO ₄	0,050	0,010	0,131	0,005	1,200	0,038	0,010	0,123	0,005	1,550	0,027	0,010	0,062	0,005	0,660
HCO ₃	136,90	111,66	109,86	6,10	908,54	47,66	30,21	46,50	1,83	249,56	71,04	48,81	63,66	6,10	311,80
CO ₃	0,07	0,00	0,88	0,00	11,40	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,00	1,19	0,00	14,40
H ₂ SiO ₃	16,20	14,39	7,95	1,49	57,64	14,06	13,16	5,04	2,54	41,72	13,60	12,84	4,75	4,53	30,53
agr.CO ₂ / aggr. CO ₂	13,55	11,66	14,07	0,00	61,82	28,21	28,93	15,92	0,00	71,06	21,71	22,88	14,07	0,00	52,36
Cr	0,0008	0,0003	0,0020	0,0003	0,0174	0,0012	0,0003	0,0021	0,0003	0,0128	0,0011	0,0003	0,0021	0,0003	0,0140
Cu	0,0015	0,0005	0,0044	0,0003	0,0534	0,0018	0,0006	0,0057	0,0003	0,0790	0,0015	0,0006	0,0039	0,0003	0,0295
Zn	0,0801	0,0060	0,3902	0,0005	4,2200	0,0506	0,0045	0,2251	0,0005	3,0200	0,0372	0,0040	0,2819	0,0005	3,4050
As	0,0012	0,0005	0,0022	0,0005	0,0250	0,0025	0,0005	0,0080	0,0005	0,0800	0,0013	0,0005	0,0017	0,0005	0,0136
Cd	0,0003	0,0003	0,0000	0,0003	0,0006	0,0003	0,0003	0,0001	0,0003	0,0011	0,0003	0,0003	0,0002	0,0003	0,0016
Se	0,0006	0,0005	0,0005	0,0005	0,0052	0,0005	0,0005	0,0002	0,0005	0,0030	0,0006	0,0005	0,0003	0,0005	0,0027
Pb	0,0013	0,0005	0,0036	0,0005	0,0380	0,0012	0,0005	0,0026	0,0005	0,0330	0,0009	0,0005	0,0016	0,0005	0,0140
Hg	0,0001	0,0001	0,0000	0,0001	0,0004	0,0001	0,0001	0,0002	0,0001	0,0022	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0009
Ba	0,0767	0,0300	0,1132	0,0050	0,6000	0,0159	0,0100	0,0256	0,0050	0,2400	0,0274	0,0100	0,0486	0,0050	0,4000
Al	0,1719	0,0500	0,2941	0,0050	1,7500	0,1734	0,0900	0,3224	0,0050	3,6200	0,1778	0,0700	0,3067	0,0050	1,9000
Sb	0,0005	0,0001	0,0014	0,0001	0,0126	0,0038	0,0002	0,0334	0,0001	0,5125	0,0008	0,0002	0,0020	0,0001	0,0120

Údaje sú v mg.l⁻¹ s výnimkou vyznačených jednotiek a pH

Note: data in mg.l⁻¹ except for pH and otherwise stated

**ZÁKLADNÉ ŠTATISTICKÉ CHARAKTERISTIKY
CHEMICKÉHO ZLOŽENIA PODZEMNÝCH VÔD**
TAB. 7
**BASIC STATISTICAL CHARACTERISTICS
REGARDING GROUNDWATER CHEMISTRY**

	Podzemné vody mezozoika Groundwaters of the Mesozoic					Podzemné vody mezozoika Groundwaters of the Mesozoic					Podzemné vody mezozoika Groundwaters of the Mesozoic				
	Vápence (n = 195) Limestones (n = 195)					Dolomity (n = 387) Dolomites (n = 387)					Dolomitické vápence (n = 478) Dolomitic Limestones (n = 478)				
	Mean	Median	Standard Deviation	Min.	Max.	Mean	Median	Standard Deviation	Min.	Max.	Mean	Median	Standard Deviation	Min.	Max.
pH	7,60	7,55	0,41	6,80	9,70	7,80	7,80	0,43	5,48	8,93	7,75	7,75	0,39	5,23	8,73
Mineralizácia / T.D.S.	440,80	443,00	106,00	191,20	665,70	408,10	398,80	100,90	153,00	844,40	405,40	390,80	109,20	101,50	876,30
Ca+Mg (mmol.l ⁻¹)	2,728	2,782	0,658	1,020	4,107	2,613	2,550	0,648	0,924	5,310	2,547	2,448	0,680	0,568	5,201
Tvrdosť / Hardness (°N)	15,277	15,579	3,684	5,711	22,999	14,635	14,282	3,630	5,174	29,735	14,267	13,708	3,806	3,179	29,125
Vodivosť / Conductivity (μS.cm ⁻¹)	486,20	487,00	111,00	186,00	735,00	451,0	440,0	116,3	161,0	930,0	452,5	431,0	122,5	120,0	990,0
Voľný CO ₂ / Free CO ₂ (mmol.l ⁻¹)	0,40	0,35	0,34	0,00	1,90	0,27	0,20	0,37	0,00	1,45	0,28	0,20	0,42	0,00	5,80
O ₂	7,70	7,50	2,20	1,10	14,50	8,8	9,2	1,9	2,4	15,3	8,4	8,6	2,1	2,0	14,6
ChSK _{Mn} / COD _{Mn}	1,72	1,36	1,25	0,48	7,68	1,66	1,44	0,94	0,32	7,52	1,62	1,28	1,12	0,32	12,24
Li	0,003	0,001	0,004	0,001	0,031	0,002	0,001	0,005	0,001	0,082	0,003	0,002	0,005	0,001	0,058
Na	1,62	1,30	1,34	0,05	8,70	1,15	0,70	1,63	0,05	25,00	1,71	1,00	2,38	0,05	25,20
K	0,71	0,50	1,16	0,05	12,20	0,55	0,40	0,70	0,05	8,40	0,71	0,50	0,99	0,05	10,30
NH ₄	0,044	0,025	0,099	0,025	1,140	0,058	0,025	0,199	0,025	2,000	0,050	0,025	0,149	0,025	1,640
Ca	96,29	96,59	24,74	35,27	144,89	57,93	56,51	15,30	25,81	124,21	69,76	68,14	19,19	17,15	136,27
Mg	7,92	7,00	4,81	0,50	32,35	28,40	27,48	7,69	4,86	53,75	19,62	18,73	6,92	3,40	50,59
Sr	0,209	0,130	0,243	0,020	1,580	0,139	0,070	0,240	0,010	2,530	0,230	0,160	0,225	0,010	1,610
Fe	0,033	0,005	0,205	0,005	2,740	0,020	0,005	0,066	0,005	0,910	0,034	0,005	0,146	0,005	2,100
Mn	0,009	0,003	0,048	0,003	0,630	0,029	0,003	0,453	0,003	8,900	0,016	0,003	0,153	0,003	2,712
F	0,07	0,05	0,04	0,05	0,31	0,07	0,05	0,04	0,05	0,35	0,07	0,05	0,05	0,05	0,68
Cl	4,22	3,01	4,23	0,71	33,86	3,19	2,13	3,86	0,71	45,56	3,51	2,30	4,13	0,53	33,33
SO ₄	34,10	34,09	14,19	1,07	83,25	27,26	23,74	15,38	0,91	97,85	33,45	29,12	17,17	6,58	97,69
NO ₃	7,22	5,40	7,65	0,25	39,06	6,00	4,80	5,54	0,25	38,90	6,35	4,70	6,62	0,25	39,80
PO ₄	0,012	0,005	0,038	0,005	0,520	0,012	0,005	0,018	0,005	0,170	0,017	0,005	0,061	0,005	0,940
HCO ₃	279,93	274,58	71,93	109,22	446,03	276,46	266,04	71,72	106,17	536,98	262,08	254,76	74,89	56,14	561,38
CO ₃	0,04	0,00	0,52	0,00	7,20	0,17	0,00	1,10	0,00	11,40	0,08	0,00	0,94	0,00	16,20
H ₂ SiO ₃	8,20	7,80	3,75	0,53	22,43	6,49	5,83	4,22	1,30	48,17	7,53	6,61	4,27	1,32	30,54
agr.CO ₂ / aggr. CO ₂	0,24	0,00	1,57	0,00	15,18	0,45	0,00	2,57	0,00	32,56	0,52	0,00	2,68	0,00	25,30
Cr	0,0009	0,0003	0,0025	0,0003	0,0229	0,0009	0,0003	0,0025	0,0003	0,0363	0,0013	0,0003	0,0063	0,0003	0,1224
Cu	0,0012	0,0006	0,0029	0,0003	0,0380	0,0011	0,0003	0,0025	0,0003	0,0417	0,0012	0,0007	0,0014	0,0003	0,0166
Zn	0,0356	0,0060	0,1524	0,0005	1,4400	0,0277	0,0040	0,1953	0,0005	3,2230	0,0311	0,0030	0,2490	0,0005	4,3260
As	0,0006	0,0005	0,0003	0,0005	0,0029	0,0007	0,0005	0,0006	0,0005	0,0045	0,0008	0,0005	0,0021	0,0005	0,0312
Cd	0,0003	0,0003	0,0001	0,0003	0,0021	0,0003	0,0003	0,0002	0,0003	0,0027	0,0003	0,0003	0,0002	0,0003	0,0022
Se	0,0006	0,0005	0,0002	0,0005	0,0020	0,0006	0,0005	0,0004	0,0005	0,0037	0,0006	0,0005	0,0004	0,0005	0,0050
Pb	0,0012	0,0005	0,0029	0,0005	0,0320	0,0013	0,0005	0,0027	0,0005	0,0270	0,0013	0,0005	0,0035	0,0005	0,0410
Hg	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0014	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0013	0,0003	0,0001	0,0042	0,0001	0,0910
Ba	0,0440	0,0300	0,0535	0,0050	0,5600	0,0442	0,0200	0,0622	0,0050	0,5200	0,0579	0,0400	0,0783	0,0050	0,8600
Al	0,1108	0,0300	0,3011	0,0050	2,8400	0,0941	0,0300	0,1814	0,0050	1,5100	0,0772	0,0200	0,1663	0,0050	2,0400
Sb	0,0003	0,0001	0,0012	0,0001	0,0166	0,0004	0,0001	0,0009	0,0001	0,0077	0,0002	0,0001	0,0004	0,0001	0,0037

 Údaje sú v mg.l⁻¹ s výnimkou vyznačených jednotiek a pH

 Note: data in mg.l⁻¹ except for pH and otherwise stated

	TAB. 8										BASIC STATISTICAL CHARACTERISTICS REGARDING GROUNDWATER CHEMISTRY				
	Podzemné vody mezozoika Groundwaters of the Mesozoic					Podzemné vody mezozoika Groundwaters of the Mesozoic					Podzemné vody mezozoika Groundwaters of the Mesozoic				
	Slienité vápence (n = 235) Marly limestones (n = 235)					Organodetritické vápence jury (n = 21) Organodetritical limestones Jurassic (n = 21)					Pieskovce, kremence spodného triasu (n = 59) Sandstones, quartzites (lower Triassic) (n = 59)				
	Mean	Median	Standard Deviation	Min.	Max.	Mean	Median	Standard Deviation	Min.	Max.	Mean	Median	Standard Deviation	Min.	Max.
pH	7,75	7,80	0,48	5,30	8,62	7,68	7,70	0,41	7,14	8,30	7,02	7,20	0,71	5,65	8,09
Mineralizácia / T.D.S.	397,37	376,79	106,07	192,37	774,13	404,58	439,63	145,03	182,75	596,66	167,32	144,90	101,95	41,18	420,09
Ca+Mg (mmol.l ⁻¹)	2,441	2,321	0,663	1,126	4,801	2,509	2,730	0,902	1,113	3,580	0,870	0,735	0,638	0,100	2,660
Tvrdość / Hardness (°N)	13,669	13,000	3,713	6,306	26,884	14,049	15,290	5,050	6,234	20,048	4,753	4,116	3,664	0,560	14,897
Vodivosť / Conductivity (μS.cm ⁻¹)	445,6	428,0	127,1	191,0	928,0	446,7	520,0	169,5	189,0	627,0	187,3	171,0	119,0	37,0	513,0
Volný CO ₂ / Free CO ₂ (mmol.l ⁻¹)	0,26	0,20	0,28	0,00	1,80	0,38	0,16	0,38	0,00	1,30	0,39	0,25	0,38	0,05	1,50
O ₂	8,4	8,5	2,2	1,6	14,0	8,3	8,4	1,3	5,6	10,1	8,1	8,6	2,3	2,5	11,9
ChSK _{Mn} / COD _{Mn}	1,39	1,04	1,05	0,32	6,56	1,84	0,96	1,53	0,40	5,44	2,37	1,36	2,93	0,32	17,84
Li	0,006	0,004	0,005	0,001	0,052	0,003	0,003	0,002	0,001	0,009	0,004	0,002	0,006	0,001	0,027
Na	2,49	1,70	2,38	0,30	19,60	2,16	1,30	2,64	0,30	11,60	4,06	4,20	3,09	0,30	13,50
K	0,85	0,60	1,62	0,05	18,60	0,54	0,40	0,47	0,05	2,00	1,34	1,30	0,85	0,05	5,60
NH ₄	0,040	0,025	0,091	0,025	1,140	0,070	0,025	0,204	0,025	0,960	0,070	0,025	0,103	0,025	0,570
Ca	79,34	73,75	21,44	34,47	156,71	87,84	98,20	33,00	41,68	130,66	23,53	20,44	18,64	2,00	75,35
Mg	11,22	9,00	7,11	2,19	38,43	7,71	6,74	5,34	1,46	22,89	6,87	5,35	5,09	0,50	23,83
Sr	0,345	0,270	0,280	0,010	2,090	0,251	0,190	0,216	0,060	0,840	0,097	0,070	0,128	0,005	0,800
Fe	0,031	0,010	0,102	0,005	1,307	0,015	0,005	0,012	0,005	0,040	0,033	0,010	0,067	0,005	0,400
Mn	0,011	0,003	0,096	0,003	1,469	0,003	0,003	0,001	0,003	0,009	0,007	0,003	0,009	0,003	0,042
F	0,06	0,05	0,03	0,05	0,27	0,06	0,05	0,02	0,05	0,12	0,07	0,05	0,04	0,05	0,22
Cl	3,94	2,30	4,82	0,71	29,96	3,91	2,66	4,39	0,71	17,20	3,20	2,13	3,18	0,71	17,37
SO ₄	32,77	29,92	15,96	8,11	84,03	31,53	28,31	18,77	10,00	64,48	16,49	13,29	13,74	1,32	68,27
NO ₃	6,97	4,60	7,89	0,25	37,80	9,44	8,30	8,48	0,25	29,80	5,14	1,80	7,57	0,25	35,80
PO ₄	0,015	0,005	0,058	0,005	0,800	0,021	0,005	0,044	0,005	0,190	0,023	0,005	0,047	0,005	0,260
HCO ₃	249,65	238,58	62,83	122,04	479,00	252,01	291,67	82,25	124,48	353,29	88,18	74,44	71,84	6,10	264,82
CO ₃	0,06	0,00	0,61	0,00	7,20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H ₂ SiO ₃	9,34	7,94	5,40	0,53	44,95	8,84	8,36	4,74	1,88	19,63	17,74	15,63	8,44	5,85	38,91
agr.CO ₂ / aggr. CO ₂	0,43	0,00	2,82	0,00	35,42	1,23	0,00	4,31	0,00	19,58	20,75	21,34	17,24	0,00	55,22
Cr	0,0007	0,0003	0,0011	0,0003	0,0096	0,0026	0,0005	0,0085	0,0003	0,0396	0,0006	0,0003	0,0006	0,0003	0,0028
Cu	0,0014	0,0008	0,0018	0,0003	0,0159	0,0009	0,0003	0,0010	0,0003	0,0040	0,0016	0,0006	0,0037	0,0003	0,0240
Zn	0,0260	0,0010	0,1154	0,0005	1,2480	0,0183	0,0040	0,0281	0,0005	0,1030	0,0322	0,0060	0,0754	0,0005	0,3510
As	0,0006	0,0005	0,0007	0,0005	0,0096	0,0006	0,0005	0,0004	0,0005	0,0020	0,0010	0,0005	0,0015	0,0005	0,0096
Cd	0,0005	0,0003	0,0041	0,0003	0,0633	0,0003	0,0003	0,0000	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0004	0,0003	0,0031
Se	0,0007	0,0005	0,0006	0,0005	0,0046	0,0007	0,0005	0,0004	0,0005	0,0020	0,0006	0,0005	0,0002	0,0005	0,0010
Pb	0,0011	0,0005	0,0018	0,0005	0,0190	0,0010	0,0010	0,0006	0,0005	0,0020	0,0007	0,0005	0,0005	0,0005	0,0030
Hg	0,0008	0,0001	0,0107	0,0001	0,1640	0,0001	0,0001	0,0000	0,0001	0,0003	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0005
Ba	0,0629	0,0500	0,0586	0,0050	0,6200	0,0445	0,0300	0,0443	0,0050	0,1900	0,1267	0,0800	0,1490	0,0050	0,6000
Al	0,1315	0,0300	0,3360	0,0050	3,6800	0,1107	0,0200	0,2156	0,0050	0,9400	0,2879	0,0600	0,5528	0,0050	2,2300
Sb	0,0019	0,0001	0,0236	0,0001	0,3600	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0005	0,0005	0,0001	0,0021	0,0001	0,0136

Údaje sú v mg.l⁻¹ s výnimkou vyznačených jednotiek a pH

Note: data in mg.l⁻¹ except for pH and otherwise stated

**ZÁKLADNÉ ŠTATISTICKÉ CHARAKTERISTIKY
CHEMICKÉHO ZLOŽENIA PODZEMNÝCH VÔD**

TAB. 9

**BASIC STATISTICAL CHARACTERISTICS
REGARDING GROUNDWATER CHEMISTRY**

	Podzemné vody mezozoika Groundwaters of the Mesozoic					Podzemné vody mezozoika Groundwaters of the Mesozoic					Podzemné vody mezozoika Groundwaters of the Mesozoic				
	Pieskovce, kremence jury a kriedy (n = 12) Sandstones, quartzites (Jurassic and Cretaceous) (n = 12)					Sadrovcový spodný trias (n = 51) Gypsum-bearing Lower Triassic (n = 51)					Sadrovcový karpatský keuper (n = 18) Gypsum-bearing Carpathian Keuper (n = 18)				
	Mean	Median	Standard Deviation	Min.	Max.	Mean	Median	Standard Deviation	Min.	Max.	Mean	Median	Standard Deviation	Min.	Max.
pH	6,06	6,00	0,87	5,08	8,00	7,52	7,55	0,44	5,66	8,31	7,73	7,63	0,38	7,07	8,52
Mineralizácia / T.D.S.	88,54	87,15	36,09	32,63	138,57	687,65	598,92	321,05	276,27	2007,14	626,72	543,58	315,14	199,73	1424,59
Ca+Mg (mmol.l ⁻¹)	0,411	0,411	0,186	0,100	0,630	4,636	3,910	2,310	1,750	14,681	4,280	3,656	2,357	1,300	10,441
Tvrdosť / Hardness (°N)	1,816	1,238	1,222	0,412	3,361	19,477	19,782	6,546	8,655	41,445	18,601	19,015	4,711	7,280	25,082
Vodivosť / Conductivity (μS.cm ⁻¹)	96,2	100,0	40,4	26,0	158,0	756,2	681,0	319,6	282,0	1957,0	709,1	615,0	338,2	232,0	1527,0
Voľný CO ₂ / Free CO ₂ (mmol.l ⁻¹)	7,34	6,50	5,65	0,10	16,00	0,37	0,25	0,39	0,05	1,80	0,31	0,18	0,29	0,00	1,10
O ₂	7,9	8,5	2,4	3,6	10,9	7,5	8,0	2,5	1,3	12,1	7,9	7,8	2,1	4,0	12,3
ChSK _{Mn} / COD _{Mn}	1,73	1,60	0,53	1,12	2,88	1,57	1,04	1,43	0,24	7,36	1,22	0,92	0,82	0,56	3,84
Li	0,004	0,002	0,004	0,001	0,012	0,009	0,005	0,012	0,001	0,062	0,006	0,005	0,003	0,002	0,012
Na	3,73	2,90	2,86	0,70	11,00	5,29	2,53	8,78	0,70	52,00	1,72	1,30	1,46	0,50	6,90
K	1,23	1,15	0,54	0,50	2,50	1,51	0,80	2,01	0,05	10,20	1,22	0,80	2,28	0,30	10,30
NH ₄	0,113	0,025	0,305	0,025	1,080	0,073	0,025	0,182	0,025	1,280	0,026	0,025	0,006	0,025	0,050
Ca	10,26	11,23	4,28	2,40	16,03	130,64	109,02	77,28	40,08	471,34	117,41	99,00	69,60	35,27	291,78
Mg	3,73	3,28	2,33	0,50	7,54	33,48	30,86	13,99	9,24	71,01	32,84	27,12	16,67	10,21	76,85
Sr	0,053	0,045	0,042	0,020	0,160	1,206	0,930	1,120	0,080	6,520	1,644	1,265	1,405	0,410	6,440
Fe	0,008	0,005	0,006	0,005	0,023	0,076	0,005	0,366	0,005	2,600	0,021	0,010	0,019	0,005	0,064
Mn	0,013	0,004	0,020	0,003	0,067	0,175	0,003	1,173	0,003	8,380	0,004	0,003	0,005	0,003	0,025
F	0,06	0,05	0,02	0,05	0,12	0,11	0,05	0,11	0,05	0,48	0,12	0,05	0,16	0,05	0,72
Cl	4,17	2,30	6,55	1,06	24,82	6,06	2,84	10,83	0,89	68,43	2,75	2,30	2,79	1,06	13,30
SO ₄	21,07	23,21	9,82	2,51	32,71	262,26	157,32	227,99	61,85	1276,14	230,97	137,30	208,20	59,30	782,80
NO ₃	6,51	4,80	8,28	0,25	29,90	3,27	0,25	5,62	0,25	28,70	4,52	2,35	6,57	0,25	21,50
PO ₄	0,007	0,005	0,007	0,005	0,030	0,026	0,005	0,091	0,005	0,520	0,024	0,005	0,035	0,005	0,110
HCO ₃	24,00	14,03	20,47	4,27	70,17	232,62	214,17	102,22	89,70	640,69	225,23	236,14	65,73	87,26	360,62
CO ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,57	0,00	2,40	0,00	10,20
H ₂ SiO ₃	13,36	13,21	2,54	10,41	18,69	10,63	10,38	4,54	2,89	23,99	7,52	6,81	2,80	4,11	14,24
agr.CO ₂ / aggr. CO ₂	32,08	33,33	9,55	9,24	45,32	1,45	0,00	4,50	0,00	22,00	0,94	0,00	3,99	0,00	16,94
Cr	0,0003	0,0003	0,0000	0,0003	0,0003	0,0011	0,0003	0,0031	0,0003	0,0222	0,0010	0,0003	0,0015	0,0003	0,0057
Cu	0,0012	0,0009	0,0012	0,0003	0,0043	0,0011	0,0008	0,0009	0,0003	0,0032	0,0010	0,0003	0,0013	0,0003	0,0041
Zn	0,0085	0,0018	0,0131	0,0005	0,0430	0,0156	0,0040	0,0327	0,0005	0,1950	0,0053	0,0008	0,0068	0,0005	0,0220
As	0,0005	0,0005	0,0000	0,0005	0,0005	0,0048	0,0005	0,0285	0,0005	0,2040	0,0077	0,0005	0,0228	0,0005	0,0950
Cd	0,0003	0,0003	0,0001	0,0003	0,0007	0,0003	0,0003	0,0001	0,0003	0,0011	0,0003	0,0003	0,0001	0,0003	0,0005
Se	0,0009	0,0005	0,0007	0,0005	0,0024	0,0006	0,0005	0,0004	0,0005	0,0030	0,0010	0,0005	0,0008	0,0005	0,0032
Pb	0,0019	0,0010	0,0022	0,0005	0,0070	0,0006	0,0005	0,0004	0,0005	0,0030	0,0006	0,0005	0,0002	0,0005	0,0010
Hg	0,0001	0,0001	0,0000	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0000	0,0001	0,0002	0,0001	0,0001	0,0000	0,0001	0,0001
Ba	0,1317	0,0550	0,1930	0,0300	0,6800	0,0500	0,0400	0,0433	0,0050	0,2000	0,0522	0,0450	0,0253	0,0200	0,1100
Al	0,0450	0,0250	0,0500	0,0050	0,1700	0,1416	0,0200	0,4368	0,0050	2,8900	0,0719	0,0250	0,1151	0,0050	0,4200
Sb	0,0001	0,0001	0,0000	0,0001	0,0001	0,0146	0,0001	0,1008	0,0001	0,7200	0,0002	0,0001	0,0002	0,0001	0,0008

Údaje sú v mg.l⁻¹ s výnimkou vyznačených jednotiek a pH

Note: data in mg.l⁻¹ except for pH and otherwise stated

ZÁKLADNÉ ŠTATISTICKÉ CHARAKTERISTIKY CHEMICKÉHO ZLOŽENIA PODZEMNÝCH VÔD					TAB. 10					BASIC STATISTICAL CHARACTERISTICS REGARDING GROUNDWATER CHEMISTRY					
	Podzemné vody mezozoika Groundwaters of the Mesozoic Pieskovce, kremence, bridlice, ilovce spodného triasu (n = 169) Sandstones, quartzites, schists, claystones Lower Triassic (n = 169)					Podzemné vody mezozoika Groundwaters of the Mesozoic Nesadrovcový karpatský keuper (n = 21) Carpathian Keuper without gypsum (n = 21)					Podzemné vody centrálno-karpatského paleogénu Groundwaters of the Inner-Carpathian Paleogene Bazálny vývoj (n = 165) Basal facies (n = 165)				
	Mean	Median	Standard Deviation	Min.	Max.	Mean	Median	Standard Deviation	Min.	Max.	Mean	Median	Standard Deviation	Min.	Max.
pH	7,42	7,44	0,44	6,17	8,79	7,56	7,65	0,56	5,47	8,16	7,65	7,61	0,36	6,70	8,50
Mineralizácia / T.D.S.	269,93	222,74	167,02	34,75	842,83	351,22	341,19	90,76	203,73	557,50	497,83	498,49	128,59	152,39	863,44
Ca+Mg (mmol.l ⁻¹)	1,563	1,265	1,030	0,120	4,541	2,177	2,126	0,620	1,160	3,607	3,110	3,121	0,800	0,790	5,133
Tvrdosť / Hardness (°N)	8,733	7,085	5,786	0,673	25,428	12,195	11,902	3,472	6,497	20,197	17,408	17,475	4,489	4,298	28,744
Vodivosť / Conductivity (μS.cm ⁻¹)	292,2	238,0	180,1	28,0	966,0	398,4	393,5	105,2	230,0	598,0	555,1	560,0	138,3	166,0	910,0
Voľný CO ₂ / Free CO ₂ (mmol.l ⁻¹)	0,24	0,15	0,24	0,00	1,30	0,23	0,20	0,14	0,06	0,55	0,40	0,35	0,43	0,00	1,70
O ₂	7,7	7,6	2,1	0,7	12,5	9,2	8,9	1,8	6,2	14,5	7,5	7,7	2,3	0,7	12,6
ChSK _{Mn} / COD _{Mn}	2,40	1,84	1,97	0,40	12,48	1,46	1,32	0,75	0,64	3,60	1,82	1,44	1,39	0,24	8,08
Li	0,003	0,001	0,005	0,001	0,046	0,002	0,002	0,002	0,001	0,008	0,008	0,006	0,010	0,001	0,075
Na	4,11	3,10	3,61	0,80	37,01	2,31	1,90	1,79	0,30	8,20	3,81	3,00	3,79	0,05	22,60
K	1,84	0,70	5,13	0,05	51,22	0,88	0,60	0,70	0,10	2,60	1,43	0,70	4,62	0,05	54,50
NH ₄	0,057	0,025	0,126	0,025	1,480	0,025	0,025	0,000	0,025	0,025	0,054	0,025	0,190	0,025	1,880
Ca	45,49	33,67	34,39	3,21	137,71	56,63	48,08	19,25	31,66	94,59	81,56	79,76	24,72	13,63	156,31
Mg	10,41	7,87	8,35	0,50	47,67	18,59	19,46	8,38	8,27	36,70	26,15	27,07	9,92	5,84	62,38
Sr	0,232	0,080	0,374	0,005	2,190	0,298	0,160	0,396	0,020	1,730	0,221	0,160	0,222	0,020	1,830
Fe	0,109	0,010	0,646	0,005	7,970	0,026	0,010	0,045	0,005	0,196	0,022	0,005	0,049	0,005	0,435
Mn	0,039	0,003	0,220	0,003	2,610	0,003	0,003	0,002	0,003	0,010	0,010	0,003	0,030	0,003	0,328
F	0,08	0,05	0,06	0,05	0,43	0,06	0,05	0,03	0,05	0,18	0,07	0,05	0,05	0,05	0,54
Cl	5,91	3,28	8,85	0,53	86,85	3,04	2,48	2,06	0,71	9,22	7,65	4,25	8,13	0,89	47,87
SO ₄	30,64	24,77	19,92	1,65	100,86	30,13	21,65	19,96	7,08	72,05	42,22	37,53	22,45	6,13	127,81
NO ₃	8,89	5,85	9,67	0,25	39,80	7,89	6,05	8,01	0,25	35,80	7,69	5,40	8,37	0,25	35,40
PO ₄	0,046	0,008	0,117	0,005	1,020	0,020	0,005	0,046	0,005	0,200	0,024	0,005	0,060	0,005	0,700
HCO ₃	146,98	122,04	106,47	12,20	427,13	222,75	223,33	60,13	122,65	345,97	314,96	324,62	88,21	44,54	527,81
CO ₃	0,12	0,00	1,50	0,00	19,20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,24	0,00	1,64	0,00	15,60
H ₂ SiO ₃	14,69	13,53	6,64	4,92	56,41	8,43	8,43	3,90	2,71	15,10	11,42	10,44	6,28	2,19	65,91
agr.CO ₂ / aggr. CO ₂	12,61	7,37	14,49	0,00	96,58	2,78	0,00	5,90	0,00	20,02	0,70	0,00	3,65	0,00	26,18
Cr	0,0010	0,0003	0,0018	0,0003	0,0108	0,0010	0,0003	0,0017	0,0003	0,0073	0,0009	0,0003	0,0027	0,0003	0,0310
Cu	0,0009	0,0006	0,0011	0,0003	0,0089	0,0015	0,0012	0,0013	0,0003	0,0050	0,0058	0,0003	0,0256	0,0003	0,1710
Zn	0,0269	0,0070	0,1004	0,0005	1,0380	0,0040	0,0005	0,0101	0,0005	0,0460	0,0611	0,0050	0,5459	0,0005	6,9920
As	0,0010	0,0005	0,0012	0,0005	0,0090	0,0065	0,0005	0,0183	0,0005	0,0620	0,0006	0,0005	0,0009	0,0005	0,0116
Cd	0,0003	0,0003	0,0002	0,0003	0,0020	0,0003	0,0003	0,0002	0,0003	0,0010	0,0112	0,0003	0,1401	0,0003	1,8000
Se	0,0006	0,0005	0,0003	0,0005	0,0022	0,0007	0,0005	0,0002	0,0005	0,0010	0,0006	0,0005	0,0004	0,0005	0,0054
Pb	0,0009	0,0005	0,0022	0,0005	0,0280	0,0006	0,0005	0,0002	0,0005	0,0010	0,0073	0,0005	0,0368	0,0005	0,2830
Hg	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0010	0,0001	0,0001	0,0000	0,0001	0,0002	0,0002	0,0001	0,0003	0,0001	0,0037
Ba	0,1086	0,0800	0,1077	0,0050	0,5800	0,0625	0,0550	0,0597	0,0050	0,2000	0,0635	0,0500	0,0522	0,0050	0,3300
Al	0,1521	0,0600	0,2781	0,0050	1,8600	0,0760	0,0300	0,1446	0,0050	0,5600	0,1383	0,0200	0,3942	0,0050	3,4100
Sb	0,0002	0,0001	0,0002	0,0001	0,0022	0,0010	0,0001	0,0020	0,0001	0,0073	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0007

Údaje sú v mg.l⁻¹ s výnimkou vyznačených jednotiek a pH

Note: data in mg.l⁻¹ except for pH and otherwise stated

**ZÁKLADNÉ ŠTATISTICKÉ CHARAKTERISTIKY
CHEMICKÉHO ZLOŽENIA PODZEMNÝCH VÔD**

TAB. 11

**BASIC STATISTICAL CHARACTERISTICS
REGARDING GROUNDWATER CHEMISTRY**

	Podzemné vody centrálno-karpatského paleogénu Groundwaters of the Inner-Carpathian Paleogene					Podzemné vody centrálno-karpatského paleogénu Groundwaters of the Inner-Carpathian Paleogene					Podzemné vody centrálno-karpatského paleogénu Groundwaters of the Inner-Carpathian Paleogene				
	Pieskovce (n = 282) Sandstones (n = 282)					Flyšový vývoj (n = 490) Flysch facies (n = 490)					Ílovce (n = 150) Claystones (n = 150)				
	Mean	Median	Standard Deviation	Min.	Max.	Mean	Median	Standard Deviation	Min.	Max.	Mean	Median	Standard Deviation	Min.	Max.
pH	7,63	7,61	0,34	6,37	8,46	7,49	7,43	0,40	6,14	8,75	7,71	7,75	0,40	6,27	8,42
Mineralizácia / T.D.S.	383,25	372,49	153,75	102,18	823,07	561,55	562,85	194,63	40,94	1295,33	388,10	375,66	141,03	82,58	791,76
Ca+Mg (mmol.l ⁻¹)	2,303	2,192	0,950	0,488	5,066	3,372	3,341	1,222	0,209	7,932	2,329	2,204	0,879	0,470	5,044
Tvrdosť / Hardness (°N)	12,895	12,277	5,322	2,731	28,367	18,875	18,706	6,827	1,170	44,417	13,036	12,341	4,932	2,633	28,248
Vodivosť / Conductivity (μS.cm ⁻¹)	417,0	401,0	168,0	112,0	980,0	617,9	613,0	217,3	44,0	1303,0	435,7	419,5	161,7	79,0	968,0
Voľný CO ₂ / Free CO ₂ (mmol.l ⁻¹)	0,37	0,29	0,30	0,00	1,85	0,58	0,40	0,89	0,00	17,45	0,27	0,17	0,29	0,00	1,35
O ₂	7,7	7,9	2,4	0,8	12,6	6,2	6,4	2,7	0,4	12,8	7,0	7,2	2,5	2,6	11,9
ChSK _{Mn} / COD _{Mn}	1,99	1,60	1,33	0,40	9,76	2,13	1,68	1,48	0,40	8,96	2,42	2,00	1,55	0,48	10,16
Li	0,011	0,009	0,008	0,001	0,060	0,021	0,014	0,030	0,001	0,520	0,012	0,009	0,013	0,001	0,082
Na	5,61	5,10	4,28	1,00	44,50	10,21	8,55	7,70	0,50	56,80	6,82	4,65	7,06	0,50	56,40
K	1,55	1,10	2,52	0,05	29,70	3,66	1,40	8,74	0,05	93,00	1,75	0,90	3,32	0,10	33,60
NH ₄	0,052	0,025	0,168	0,025	1,740	0,093	0,025	0,318	0,025	3,400	0,070	0,025	0,240	0,025	2,600
Ca	65,28	62,89	25,90	17,47	135,47	94,92	95,39	34,53	6,81	240,68	67,03	63,33	26,94	12,83	147,49
Mg	16,39	15,20	8,03	1,26	47,69	24,40	23,47	11,48	0,50	76,32	15,96	15,21	6,67	3,65	35,12
Sr	0,194	0,180	0,090	0,020	0,630	0,313	0,290	0,169	0,010	1,480	0,253	0,220	0,154	0,010	0,890
Fe	0,016	0,005	0,030	0,005	0,382	0,069	0,005	0,362	0,005	5,240	0,028	0,005	0,075	0,005	0,806
Mn	0,010	0,003	0,028	0,003	0,224	0,056	0,003	0,199	0,003	2,230	0,053	0,003	0,321	0,003	3,801
F	0,09	0,05	0,18	0,05	3,00	0,12	0,12	0,06	0,05	0,37	0,11	0,11	0,05	0,05	0,28
Cl	6,69	3,01	8,33	0,71	46,63	19,68	15,16	18,12	0,71	94,32	8,97	3,72	11,31	0,53	58,86
SO ₄	47,10	42,45	20,66	10,82	126,78	62,97	54,18	38,84	4,86	318,17	46,75	39,71	25,25	5,72	146,21
NO ₃	8,04	6,40	7,76	0,25	38,20	11,25	8,70	11,29	0,25	40,90	4,90	1,40	7,26	0,25	36,40
PO ₄	0,013	0,005	0,019	0,005	0,150	0,046	0,005	0,325	0,005	6,700	0,022	0,005	0,047	0,005	0,290
HCO ₃	220,35	212,34	92,64	46,98	483,87	317,91	322,18	110,38	13,42	856,08	224,22	219,05	81,75	44,54	414,94
CO ₃	0,05	0,00	0,56	0,00	7,80	0,01	0,00	0,27	0,00	6,00	0,09	0,00	0,80	0,00	7,80
H ₂ SiO ₃	11,59	11,58	2,89	3,41	21,57	15,44	14,48	7,04	1,31	55,42	10,67	10,14	3,67	2,71	21,90
agr.CO ₂ / aggr. CO ₂	2,00	0,00	5,23	0,00	30,14	1,09	0,00	5,90	0,00	63,14	2,05	0,00	6,09	0,00	29,92
Cr	0,0015	0,0003	0,0060	0,0003	0,0644	0,0008	0,0003	0,0016	0,0003	0,0102	0,0004	0,0003	0,0005	0,0003	0,0038
Cu	0,0013	0,0005	0,0055	0,0003	0,0910	0,0067	0,0007	0,0339	0,0003	0,3950	0,0015	0,0006	0,0062	0,0003	0,0760
Zn	0,0216	0,0030	0,1489	0,0005	2,0300	0,1470	0,0110	0,6937	0,0005	11,5610	0,0858	0,0040	0,7402	0,0005	8,9200
As	0,0005	0,0005	0,0002	0,0005	0,0024	0,0006	0,0005	0,0006	0,0005	0,0085	0,0007	0,0005	0,0015	0,0005	0,0168
Cd	0,0003	0,0003	0,0002	0,0003	0,0028	0,0101	0,0003	0,1840	0,0003	4,0000	0,0011	0,0003	0,0106	0,0003	0,1300
Se	0,0006	0,0005	0,0003	0,0005	0,0032	0,0007	0,0005	0,0005	0,0005	0,0053	0,0006	0,0005	0,0003	0,0005	0,0022
Pb	0,0011	0,0005	0,0021	0,0005	0,0240	0,0028	0,0005	0,0145	0,0005	0,2900	0,0015	0,0010	0,0036	0,0005	0,0370
Hg	0,0001	0,0001	0,0000	0,0001	0,0003	0,0002	0,0001	0,0006	0,0001	0,0108	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0006
Ba	0,0345	0,0300	0,0228	0,0050	0,2000	0,0524	0,0400	0,0399	0,0050	0,2300	0,0502	0,0400	0,0469	0,0050	0,2900
Al	0,1774	0,0400	0,5251	0,0050	5,8600	0,1537	0,0300	0,4038	0,0050	5,5700	0,2304	0,0800	0,4224	0,0050	2,6400
Sb	0,0002	0,0001	0,0003	0,0001	0,0025	0,0001	0,0001	0,0002	0,0001	0,0021	0,0016	0,0001	0,0180	0,0001	0,2200

Údaje sú v mg.l⁻¹ s výnimkou vyznačených jednotiek a pH

Note: data in mg.l⁻¹ except for pH and otherwise stated

ZÁKLADNÉ ŠTATISTICKÉ CHARAKTERISTIKY CHEMICKÉHO ZLOŽENIA PODZEMNÝCH VÔD					TAB. 12					BASIC STATISTICAL CHARACTERISTICS REGARDING GROUNDWATER CHEMISTRY					
	Podzemné vody centrálno-karpatského paleogénu Groundwaters of the Inner-Carpathian Paleogene					Podzemné vody paleogénu – vonkajší flyš Groundwaters of the Paleogene – Outer Flysch					Podzemné vody paleogénu – vonkajší flyš Groundwaters of the Paleogene – Outer Flysch				
	Ílovce – NaHCO ₃ typ vôd (n = 163) Claystones – NaHCO ₃ type water (n = 163)					Pieskovce (n = 337) Sandstones (n = 337)					Flyšový vývoj (n = 1597) Flysch facies (n = 1597)				
	Mean	Median	Standard Deviation	Min.	Max.	Mean	Median	Standard Deviation	Min.	Max.	Mean	Median	Standard Deviation	Min.	Max.
pH	7,75	7,78	0,43	6,27	9,30	7,66	7,70	0,44	6,05	8,90	7,63	7,64	0,43	5,78	8,81
Mineralizácia / T.D.S.	410,51	379,04	169,40	82,58	1079,38	366,27	340,46	153,28	51,54	857,55	408,17	396,46	169,32	37,65	1077,15
Ca+Mg (mmol.l ⁻¹)	2,246	2,194	0,917	0,036	5,044	2,167	2,030	0,942	0,235	5,176	2,361	2,298	1,035	0,130	6,501
Tvrdosť / Hardness (°N)	12,575	12,286	5,144	0,201	28,248	12,136	11,369	5,277	1,317	28,984	13,215	12,869	5,799	0,530	36,404
Vodivosť / Conductivity (μS.cm ⁻¹)	458,7	432,4	190,0	79,0	1195,0	394,9	377,0	162,5	47,0	890,0	440,9	428,0	183,1	40,0	1280,0
Voľný CO ₂ / Free CO ₂ (mmol.l ⁻¹)	0,30	0,18	0,33	0,00	2,20	0,28	0,20	0,31	0,00	3,20	0,52	0,25	1,15	0,00	16,00
O ₂	6,8	7,0	2,6	0,5	11,9	7,7	8,0	2,2	1,1	11,9	7,4	7,6	2,8	0,3	13,8
ChSK _{Mn} / COD _{Mn}	2,35	2,00	1,53	0,48	10,16	1,79	1,44	1,24	0,32	10,16	2,09	1,68	1,45	0,24	13,36
Li	0,022	0,010	0,056	0,001	0,590	0,009	0,007	0,011	0,001	0,110	0,016	0,011	0,019	0,001	0,330
Na	16,63	4,80	41,24	0,50	293,60	5,85	4,50	4,48	0,70	38,40	8,71	6,90	6,78	0,60	53,60
K	1,79	0,90	3,23	0,10	33,60	1,28	0,90	2,12	0,05	29,10	1,96	1,20	3,95	0,05	83,00
NH ₄	0,070	0,025	0,233	0,025	2,600	0,081	0,025	0,230	0,025	1,780	0,051	0,025	0,130	0,025	2,900
Ca	64,31	61,44	28,16	1,00	147,49	61,66	58,12	25,37	4,81	135,47	73,17	71,74	31,44	2,81	192,30
Mg	15,60	14,59	6,82	0,50	35,12	15,30	13,86	8,89	1,46	61,72	13,01	11,33	8,47	0,50	83,17
Sr	0,270	0,230	0,186	0,010	1,390	0,213	0,200	0,112	0,020	0,900	0,388	0,350	0,270	0,010	5,900
Fe	0,028	0,005	0,073	0,005	0,806	0,059	0,005	0,266	0,005	3,293	0,041	0,005	0,190	0,005	4,050
Mn	0,052	0,003	0,308	0,003	3,801	0,009	0,003	0,024	0,003	0,326	0,041	0,003	0,187	0,003	3,550
F	0,15	0,12	0,23	0,05	2,10	0,08	0,05	0,05	0,05	0,38	0,08	0,05	0,07	0,05	1,20
Cl	9,73	3,90	12,40	0,53	68,43	5,31	2,84	7,16	0,53	63,29	6,63	3,01	8,72	0,35	84,74
SO ₄	45,94	39,71	25,21	4,49	146,21	32,01	27,57	17,03	4,36	143,08	38,91	29,55	29,97	5,76	282,66
NO ₃	4,61	1,20	7,05	0,25	36,40	7,92	6,20	8,13	0,25	36,90	5,49	1,50	7,97	0,25	39,80
PO ₄	0,024	0,005	0,049	0,005	0,290	0,027	0,005	0,123	0,005	2,000	0,019	0,005	0,103	0,005	3,000
HCO ₃	239,77	224,55	105,93	44,54	736,49	223,18	205,63	101,17	17,09	483,26	247,22	248,34	103,18	5,49	585,77
CO ₃	0,29	0,00	2,69	0,00	33,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,40	0,00	13,20
H ₂ SiO ₃	10,86	10,22	3,85	2,71	21,90	12,99	12,60	4,27	0,73	38,01	12,08	11,44	4,41	1,53	53,58
agr.CO ₂ / aggr. CO ₂	1,89	0,00	5,86	0,00	29,92	3,35	0,00	7,84	0,00	41,36	2,12	0,00	6,96	0,00	56,54
Cr	0,0005	0,0003	0,0006	0,0003	0,0047	0,0012	0,0003	0,0083	0,0003	0,1381	0,0006	0,0003	0,0033	0,0003	0,1204
Cu	0,0015	0,0006	0,0060	0,0003	0,0760	0,0073	0,0007	0,0268	0,0003	0,2910	0,0016	0,0006	0,0104	0,0003	0,2970
Zn	0,0845	0,0040	0,7113	0,0005	8,9200	0,0542	0,0080	0,2480	0,0005	2,8900	0,1135	0,0080	0,6238	0,0005	16,1000
As	0,0007	0,0005	0,0014	0,0005	0,0168	0,0005	0,0005	0,0001	0,0005	0,0021	0,0008	0,0005	0,0067	0,0005	0,2500
Cd	0,0011	0,0003	0,0102	0,0003	0,1300	0,0003	0,0003	0,0001	0,0003	0,0014	0,0003	0,0003	0,0005	0,0003	0,0190
Se	0,0006	0,0005	0,0003	0,0005	0,0022	0,0006	0,0005	0,0003	0,0005	0,0030	0,0006	0,0005	0,0004	0,0005	0,0073
Pb	0,0015	0,0010	0,0035	0,0005	0,0370	0,0100	0,0005	0,0443	0,0005	0,4740	0,0011	0,0005	0,0025	0,0005	0,0630
Hg	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0013	0,0001	0,0001	0,0000	0,0001	0,0004	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0018
Ba	0,0571	0,0400	0,0625	0,0050	0,4700	0,0489	0,0400	0,0283	0,0050	0,1700	0,0708	0,0600	0,0620	0,0050	1,0700
Al	0,2211	0,0800	0,4084	0,0050	2,6400	0,1664	0,0400	0,3672	0,0050	4,1100	0,1306	0,0400	0,2526	0,0050	2,4100
Sb	0,0016	0,0001	0,0173	0,0001	0,2200	0,0001	0,0001	0,0000	0,0001	0,0004	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0018

Údaje sú v mg.l⁻¹ s výnimkou vyznačených jednotiek a pH

Note: data in mg.l⁻¹ except for pH and otherwise stated

**ZÁKLADNÉ ŠTATISTICKÉ CHARAKTERISTIKY
CHEMICKÉHO ZLOŽENIA PODZEMNÝCH VÔD**

TAB. 13

**BASIC STATISTICAL CHARACTERISTICS
REGARDING GROUNDWATER CHEMISTRY**

	Podzemné vody paleogénu – vonkajší flyš Groundwaters of the Paleogene – Outer Flysch					Podzemné vody paleogénu – vonkajší flyš Groundwaters of the Paleogene – Outer Flysch					Podzemné vody paleogénu – vonkajší flyš Groundwaters of the Paleogene – Outer Flysch				
	Ľovce (n = 114) Claystones (n = 114)					NaHCO ₃ typ podzemných vôd (n = 13) NaHCO ₃ -type groundwater (n = 13)					Ľovce – NaHCO ₃ typ podzemných vôd (n = 127) Claystones – NaHCO ₃ -type groundwater (n = 127)				
	Mean	Median	Standard Deviation	Min.	Max.	Mean	Median	Standard Deviation	Min.	Max.	Mean	Median	Standard Deviation	Min.	Max.
pH	7,56	7,56	0,47	6,15	8,58	7,75	7,59	0,62	7,16	9,42	7,58	7,56	0,48	6,15	9,42
Mineralizácia / T.D.S.	440,66	409,11	151,36	138,60	887,01	800,15	792,37	177,74	566,73	1269,95	477,46	432,23	188,48	138,60	1269,95
Ca+Mg (mmol.l ⁻¹)	2,378	2,230	0,962	0,500	5,021	2,091	2,080	0,988	0,241	3,480	2,348	2,220	0,964	0,241	5,021
Tvrdosť / Hardness (°N)	13,316	12,489	5,386	2,799	28,115	11,708	11,648	5,533	1,350	19,489	13,152	12,433	5,401	1,350	28,115
Vodivosť / Conductivity (μS.cm ⁻¹)	466,4	433,0	163,4	146,0	1032,0	842,6	847,0	209,9	567,0	1356,0	504,9	467,0	203,1	146,0	1356,0
Voľný CO ₂ / Free CO ₂ (mmol.l ⁻¹)	1,46	0,40	2,86	0,00	15,00	0,78	0,60	0,69	0,00	1,90	1,39	0,44	2,73	0,00	15,00
O ₂	6,4	6,8	2,7	0,2	11,6	2,4	1,6	2,4	0,0	7,9	6,0	6,3	3,0	0,0	11,6
ChSK _{Mn} / COD _{Mn}	1,65	1,36	1,02	0,48	6,64	1,63	0,96	1,59	0,48	6,40	1,65	1,36	1,08	0,48	6,64
Li	0,020	0,015	0,018	0,001	0,114	0,098	0,089	0,081	0,004	0,217	0,028	0,015	0,039	0,001	0,217
Na	17,46	13,05	13,76	3,10	68,00	123,11	106,00	50,61	66,00	230,00	28,28	13,70	38,04	3,10	230,00
K	1,84	1,40	1,74	0,10	12,50	7,54	3,10	13,54	0,80	51,00	2,42	1,40	4,82	0,10	51,00
NH ₄	0,055	0,025	0,212	0,025	2,150	0,042	0,025	0,060	0,025	0,240	0,054	0,025	0,201	0,025	2,150
Ca	66,52	63,53	25,63	14,43	131,58	57,72	56,91	29,81	6,73	119,44	65,62	62,93	26,09	6,73	131,58
Mg	17,46	15,08	10,16	3,40	64,20	15,82	16,05	8,13	1,78	28,45	17,29	15,56	9,96	1,78	64,20
Sr	0,356	0,300	0,264	0,090	1,940	0,644	0,360	0,685	0,200	2,540	0,385	0,320	0,339	0,090	2,540
Fe	0,072	0,005	0,310	0,005	2,825	0,043	0,005	0,088	0,005	0,258	0,069	0,005	0,295	0,005	2,825
Mn	0,074	0,003	0,293	0,003	2,856	0,173	0,013	0,400	0,003	1,443	0,084	0,005	0,305	0,003	2,856
F	0,11	0,10	0,08	0,05	0,50	0,76	0,40	0,77	0,05	2,40	0,17	0,11	0,32	0,05	2,40
Cl	8,00	3,55	8,82	0,53	39,36	13,12	7,98	13,57	2,66	51,24	8,53	4,43	9,47	0,53	51,24
SO ₄	36,26	30,60	23,99	3,83	145,30	38,71	27,24	36,18	1,81	108,59	36,51	30,41	25,32	1,81	145,30
NO ₃	5,81	1,95	7,87	0,25	39,80	4,25	0,25	9,33	0,25	33,80	5,65	1,60	8,00	0,25	39,80
PO ₄	0,022	0,005	0,060	0,005	0,440	0,026	0,005	0,034	0,005	0,100	0,023	0,005	0,058	0,005	0,440
HCO ₃	273,02	254,45	98,19	57,36	533,30	519,46	488,16	144,00	330,11	911,61	298,24	271,54	127,46	57,36	911,61
CO ₃	0,04	0,00	0,45	0,00	4,80	0,92	0,00	3,33	0,00	12,00	0,13	0,00	1,14	0,00	12,00
H ₂ SiO ₃	13,22	12,56	3,88	7,00	30,98	16,44	14,52	8,99	8,63	44,16	13,55	12,80	4,71	7,00	44,16
agr.CO ₂ / aggr. CO ₂	2,23	0,00	6,35	0,00	34,76	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,01	0,00	6,05	0,00	34,76
Cr	0,0006	0,0003	0,0007	0,0003	0,0039	0,0006	0,0003	0,0005	0,0003	0,0019	0,0006	0,0003	0,0007	0,0003	0,0039
Cu	0,0039	0,0008	0,0274	0,0003	0,2930	0,0009	0,0008	0,0007	0,0003	0,0024	0,0036	0,0008	0,0259	0,0003	0,2930
Zn	0,0741	0,0100	0,3448	0,0005	3,3770	0,8665	0,1090	1,6118	0,0005	5,5620	0,1552	0,0100	0,6421	0,0005	5,5620
As	0,0005	0,0005	0,0002	0,0005	0,0019	0,0108	0,0005	0,0252	0,0005	0,0675	0,0016	0,0005	0,0084	0,0005	0,0675
Cd	0,0003	0,0003	0,0001	0,0003	0,0007	0,0003	0,0003	0,0002	0,0003	0,0008	0,0003	0,0003	0,0001	0,0003	0,0008
Se	0,0006	0,0005	0,0004	0,0005	0,0025	0,0008	0,0005	0,0009	0,0005	0,0036	0,0006	0,0005	0,0004	0,0005	0,0036
Pb	0,0017	0,0005	0,0051	0,0005	0,0520	0,0010	0,0005	0,0007	0,0005	0,0030	0,0016	0,0005	0,0049	0,0005	0,0520
Hg	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0010	0,0001	0,0001	0,0000	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0010
Ba	0,0742	0,0600	0,0670	0,0100	0,4600	0,1977	0,1700	0,1551	0,0500	0,5500	0,0869	0,0600	0,0879	0,0100	0,5500
Al	0,1627	0,0400	0,4450	0,0050	3,8200	0,2088	0,0200	0,5004	0,0050	1,7800	0,1674	0,0400	0,4491	0,0050	3,8200
Sb	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0006	0,0002	0,0001	0,0002	0,0001	0,0005	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0006

Údaje sú v mg.l⁻¹ s výnimkou vyznačených jednotiek a pH

Note: data in mg.l⁻¹ except for pH and otherwise stated

ZÁKLADNÉ ŠTATISTICKÉ CHARAKTERISTIKY CHEMICKÉHO ZLOŽENIA PODZEMNÝCH VÔD					TAB. 14					BASIC STATISTICAL CHARACTERISTICS REGARDING GROUNDWATER CHEMISTRY					
	Podzemné vody paleogénu – vonkajší flyš Groundwaters of the Paleogene – Outer Flysch					Podzemné vody mezozoika – bradlové pásmo Groundwaters of the Mesozoic – Klippen Belt					Podzemné vody mezozoika – bradlové pásmo Groundwaters of the Mesozoic – Klippen Belt				
	Sírany typ podzemných vôd (n = 63) Sulphate-type groundwater (n = 63)					Karbonátová fácia (n = 29) Carbonate facies (n = 29)					Piesčito-illovcovo-karbonátová fácia (n = 222) Sandy-claystone-carbonate facies (n = 222)				
	Mean	Median	Standard Deviation	Min.	Max.	Mean	Median	Standard Deviation	Min.	Max.	Mean	Median	Standard Deviation	Min.	Max.
pH	7,75	7,93	0,45	6,72	8,35	7,69	7,60	0,38	7,12	8,40	7,73	7,69	0,41	6,79	8,62
Mineralizácia / T.D.S.	892,25	841,08	298,07	292,55	2014,75	482,33	477,84	109,21	224,98	750,13	537,13	529,45	136,50	95,79	1279,73
Ca+Mg (mmol.l ⁻¹)	5,566	5,022	2,066	1,885	14,231	2,949	3,014	0,702	1,259	4,481	3,223	3,180	0,768	0,513	7,461
Tvrdosť / Hardness (°N)	28,118	26,659	7,935	10,186	63,704	16,517	16,880	3,930	7,050	25,092	18,048	17,809	4,303	2,873	41,781
Vodivosť / Conductivity (μS.cm ⁻¹)	947,1	888,0	291,1	310,0	1974,0	528,3	541,0	119,7	250,0	863,0	587,2	578,5	154,7	115,8	1423,0
Voľný CO ₂ / Free CO ₂ (mmol.l ⁻¹)	0,63	0,45	0,66	0,05	3,35	0,43	0,40	0,39	0,00	1,56	0,48	0,38	0,54	0,00	4,00
O ₂	8,9	9,6	3,6	0,9	13,9	7,8	7,5	2,3	3,7	11,3	7,1	7,2	2,4	1,5	11,9
ChSK _{Mn} / COD _{Mn}	2,02	1,92	0,91	0,80	6,56	1,77	1,36	1,21	0,56	5,60	2,21	1,84	1,58	0,56	13,76
Li	0,062	0,054	0,044	0,001	0,218	0,010	0,009	0,008	0,003	0,033	0,013	0,009	0,012	0,001	0,081
Na	23,96	20,00	15,99	6,00	103,00	4,19	3,10	3,23	1,10	15,00	7,63	5,45	7,51	0,20	49,00
K	2,83	2,40	1,84	0,30	12,80	1,38	0,80	2,24	0,10	11,20	3,49	1,20	10,00	0,05	104,00
NH ₄	0,070	0,025	0,108	0,025	0,620	0,071	0,025	0,225	0,025	1,240	0,061	0,025	0,165	0,025	1,700
Ca	163,92	151,50	56,32	53,71	406,41	93,89	97,43	20,10	40,04	134,67	98,75	97,25	25,16	16,03	218,04
Mg	35,89	28,94	21,28	11,19	119,65	14,75	12,94	9,09	3,28	46,94	18,45	17,72	8,37	2,75	49,13
Sr	0,970	0,930	0,543	0,240	3,960	0,311	0,260	0,138	0,130	0,700	0,341	0,310	0,203	0,040	2,080
Fe	0,067	0,005	0,202	0,005	1,404	0,016	0,011	0,020	0,005	0,105	0,037	0,005	0,236	0,005	3,380
Mn	0,088	0,034	0,156	0,003	0,951	0,014	0,003	0,035	0,003	0,163	0,018	0,003	0,068	0,003	0,829
F	0,08	0,05	0,05	0,05	0,27	0,10	0,11	0,05	0,05	0,19	0,11	0,11	0,05	0,05	0,30
Cl	12,42	5,50	20,88	1,95	129,04	6,36	4,25	4,59	1,77	19,86	10,75	5,32	11,72	0,89	72,33
SO ₄	295,17	256,53	165,78	104,19	994,35	40,47	33,04	16,75	20,99	84,15	48,13	45,35	24,81	7,86	233,77
NO ₃	1,96	0,25	5,00	0,25	26,90	7,94	6,30	7,55	0,25	31,40	9,10	4,05	10,88	0,25	39,80
PO ₄	0,019	0,005	0,053	0,005	0,330	0,007	0,005	0,006	0,005	0,030	0,033	0,005	0,219	0,005	3,100
HCO ₃	341,28	335,61	99,54	105,56	660,21	302,57	303,26	77,77	115,93	463,74	327,74	323,40	79,12	42,71	616,30
CO ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,00	0,56	0,00	3,00	0,04	0,00	0,37	0,00	3,60
H ₂ SiO ₃	13,23	12,60	3,45	5,46	25,71	9,90	10,22	2,23	6,17	15,02	12,05	11,33	4,21	5,24	40,32
agr.CO ₂ / aggr. CO ₂	0,38	0,00	2,10	0,00	12,32	0,88	0,00	5,27	0,00	25,96	0,15	0,00	2,79	0,00	34,54
Cr	0,0012	0,0003	0,0043	0,0003	0,0261	0,0003	0,0003	0,0002	0,0003	0,0009	0,0005	0,0003	0,0010	0,0003	0,0112
Cu	0,0025	0,0008	0,0093	0,0003	0,0730	0,0012	0,0006	0,0020	0,0003	0,0098	0,0052	0,0006	0,0232	0,0003	0,1820
Zn	0,0365	0,0150	0,0802	0,0040	0,5090	0,0170	0,0060	0,0392	0,0005	0,1760	0,1075	0,0090	0,3833	0,0005	4,3750
As	0,0006	0,0005	0,0006	0,0005	0,0045	0,0008	0,0005	0,0010	0,0005	0,0052	0,0006	0,0005	0,0003	0,0005	0,0035
Cd	0,0003	0,0003	0,0000	0,0003	0,0005	0,0003	0,0003	0,0000	0,0003	0,0005	0,0003	0,0003	0,0001	0,0003	0,0012
Se	0,0007	0,0005	0,0006	0,0005	0,0042	0,0006	0,0005	0,0002	0,0005	0,0014	0,0006	0,0005	0,0004	0,0005	0,0035
Pb	0,0006	0,0005	0,0003	0,0005	0,0020	0,0011	0,0010	0,0008	0,0005	0,0040	0,0051	0,0005	0,0266	0,0005	0,2120
Hg	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0005	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0005	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0008
Ba	0,0483	0,0400	0,0192	0,0100	0,1100	0,1114	0,0700	0,0916	0,0200	0,4600	0,1147	0,0900	0,1050	0,0050	1,2400
Al	0,1431	0,0600	0,2032	0,0050	1,0500	0,1203	0,0200	0,2094	0,0050	0,9000	0,1457	0,0300	0,4032	0,0050	4,7700
Sb	0,0001	0,0001	0,0000	0,0001	0,0002	0,0001	0,0001	0,0000	0,0001	0,0003	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0011

Údaje sú v mg.l⁻¹ s výnimkou vyznačených jednotiek a pH

Note: data in mg.l⁻¹ except for pH and otherwise stated

**ZÁKLADNÉ ŠTATISTICKÉ CHARAKTERISTIKY
CHEMICKÉHO ZLOŽENIA PODZEMNÝCH VÔD**
TAB. 15
**BASIC STATISTICAL CHARACTERISTICS
REGARDING GROUNDWATER CHEMISTRY**

	Podzemné vody vulkanického neogénu Groundwaters of Neogene volcanics					Podzemné vody vulkanického neogénu Groundwaters of Neogene volcanics					Podzemné vody vulkanického neogénu Groundwaters of Neogene volcanics				
	Efuziva kyslé (n = 25) Acid effusives (n = 25)					Efuziva bázičné (n = 8) Mafic effusives (n = 8)					Efuziva intermediálne (n = 451) Intermediate effusives (n = 451)				
	Mean	Median	Standard Deviation	Min.	Max.	Mean	Median	Standard Deviation	Min.	Max.	Mean	Median	Standard Deviation	Min.	Max.
pH	7,30	7,39	0,41	6,12	7,87	7,52	7,45	0,49	7,00	8,20	7,28	7,40	0,50	5,20	8,80
Mineralizácia / T.D.S.	222,14	181,65	114,73	81,64	508,68	457,85	444,38	180,95	178,21	712,10	215,81	186,23	107,88	60,57	825,57
Ca+Mg (mmol.l ⁻¹)	0,832	0,500	0,707	0,160	2,880	2,319	2,010	1,379	0,640	4,411	0,892	0,709	0,627	0,151	4,211
Tvrdosť / Hardness (°N)	4,493	2,799	4,081	0,883	16,129	12,987	11,258	7,722	3,584	24,700	4,907	3,865	3,526	0,845	23,579
Vodivosť / Conductivity (μS.cm ⁻¹)	222,8	175,0	123,8	93,0	509,0	449,8	425,5	187,3	187,0	730,0	210,3	179,0	117,2	62,0	894,0
Voľný CO ₂ / Free CO ₂ (mmol.l ⁻¹)	0,45	0,35	0,60	0,10	3,15	0,55	0,45	0,46	0,10	1,30	0,32	0,20	0,54	0,00	8,46
O ₂	7,2	7,2	2,8	1,4	11,2	7,2	7,9	2,6	2,8	9,8	7,1	7,3	2,4	0,4	14,5
ChSK _{Mn} / COD _{Mn}	1,62	1,12	1,35	0,48	5,52	2,00	2,08	1,01	0,48	3,52	1,77	1,28	1,46	0,32	12,00
Li	0,006	0,004	0,005	0,001	0,019	0,012	0,001	0,023	0,001	0,065	0,004	0,001	0,006	0,001	0,066
Na	8,04	6,90	4,41	2,60	23,20	14,61	17,45	5,94	5,80	20,40	7,45	6,40	4,97	1,60	40,00
K	4,18	3,60	2,71	1,60	13,90	5,88	5,50	4,13	1,20	11,10	2,30	1,80	2,62	0,05	41,00
NH ₄	0,035	0,025	0,028	0,025	0,150	0,028	0,025	0,009	0,025	0,050	0,053	0,025	0,089	0,025	1,100
Ca	23,12	14,43	18,45	4,41	71,34	54,21	46,50	29,93	16,83	99,40	25,23	20,04	17,70	4,41	115,43
Mg	6,19	3,40	6,55	1,22	26,75	23,50	20,67	15,46	5,35	47,91	6,38	4,86	5,05	0,80	39,37
Sr	0,122	0,080	0,092	0,020	0,340	0,203	0,190	0,085	0,080	0,360	0,123	0,100	0,113	0,010	1,820
Fe	0,061	0,030	0,075	0,005	0,340	0,014	0,005	0,025	0,005	0,075	0,081	0,017	0,453	0,005	6,890
Mn	0,003	0,003	0,002	0,003	0,010	0,008	0,003	0,011	0,003	0,032	0,021	0,003	0,074	0,003	0,870
F	0,05	0,05	0,01	0,05	0,11	0,13	0,14	0,06	0,05	0,21	0,07	0,05	0,08	0,05	1,30
Cl	4,94	3,55	4,35	1,06	18,44	10,48	9,49	5,38	4,79	17,55	3,96	2,48	5,67	0,71	53,36
SO ₄	26,72	23,25	15,18	5,43	62,84	28,18	22,41	21,21	4,32	74,65	23,83	19,83	21,49	1,07	216,49
NO ₃	10,20	7,60	10,44	0,25	33,30	12,88	4,80	15,12	0,25	38,90	5,29	2,00	7,11	0,25	39,30
PO ₄	0,239	0,080	0,430	0,005	2,000	0,173	0,165	0,161	0,005	0,400	0,116	0,040	0,326	0,005	4,700
HCO ₃	78,37	51,26	81,87	9,15	329,50	259,10	214,48	143,69	76,27	500,36	90,88	73,20	69,25	10,98	504,62
CO ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,41	0,00	8,40
H ₂ SiO ₃	58,97	51,92	23,24	29,49	107,73	48,22	57,09	15,79	23,71	61,16	49,55	49,71	17,97	10,90	121,52
agr.CO ₂ / aggr. CO ₂	15,95	12,54	16,16	0,00	80,52	6,46	0,00	14,22	0,00	40,92	17,24	15,40	13,49	0,00	72,38
Cr	0,0004	0,0003	0,0007	0,0003	0,0037	0,0004	0,0003	0,0003	0,0003	0,0008	0,0006	0,0003	0,0010	0,0003	0,0145
Cu	0,0009	0,0007	0,0007	0,0003	0,0031	0,0006	0,0003	0,0007	0,0003	0,0018	0,0096	0,0009	0,0322	0,0002	0,3360
Zn	0,0826	0,0030	0,3849	0,0005	1,9300	0,0255	0,0190	0,0198	0,0060	0,0680	0,0822	0,0080	0,5234	0,0005	8,8200
As	0,0070	0,0026	0,0096	0,0005	0,0408	0,0005	0,0005	0,0000	0,0005	0,0005	0,0012	0,0005	0,0019	0,0005	0,0210
Cd	0,0003	0,0003	0,0001	0,0003	0,0005	0,0003	0,0003	0,0000	0,0003	0,0003	0,0004	0,0003	0,0005	0,0003	0,0071
Se	0,0005	0,0005	0,0000	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0,0000	0,0005	0,0005	0,0006	0,0005	0,0004	0,0005	0,0074
Pb	0,0007	0,0005	0,0009	0,0005	0,0050	0,0009	0,0005	0,0009	0,0005	0,0030	0,0022	0,0005	0,0085	0,0005	0,1420
Hg	0,0001	0,0001	0,0000	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0000	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0002	0,0001	0,0034
Ba	0,0494	0,0300	0,0539	0,0050	0,2000	0,0231	0,0100	0,0291	0,0050	0,0900	0,0146	0,0050	0,0202	0,0050	0,1100
Al	0,7362	0,1600	2,2709	0,0050	11,5200	0,1850	0,0500	0,3579	0,0100	1,0600	0,3272	0,1000	0,8208	0,0050	10,1400
Sb	0,0004	0,0001	0,0007	0,0001	0,0035	0,0001	0,0001	0,0000	0,0001	0,0001	0,0002	0,0001	0,0003	0,0001	0,0042

 Údaje sú v mg.l⁻¹ s výnimkou vyznačených jednotiek a pH

 Note: data in mg.l⁻¹ except for pH and otherwise stated

ZÁKLADNÉ ŠTATISTICKÉ CHARAKTERISTIKY CHEMICKÉHO ZLOŽENIA PODZEMNÝCH VÔD					TAB. 16					BASIC STATISTICAL CHARACTERISTICS REGARDING GROUNDWATER CHEMISTRY					
	Podzemné vody vulkanického neogénu Groundwaters of Neogene volcanics					Podzemné vody vulkanického neogénu Groundwaters of Neogene volcanics					Podzemné vody vulkanického neogénu Groundwaters of Neogene volcanics				
	Pyroklastiká (n = 1 031) Pyroclastics (n = 1 031)					Efuzíva + zrudnenie (n = 25) Effusives + ore mineralization (n = 25)					Pyroklastiká + antropogénny vplyv (n = 114) Pyroclastics + man-made effects (n = 114)				
	Mean	Median	Standard Deviation	Min.	Max.	Mean	Median	Standard Deviation	Min.	Max.	Mean	Median	Standard Deviation	Min.	Max.
pH	7,14	7,20	0,46	5,10	9,50	7,26	7,50	1,25	2,39	9,80	6,96	7,03	0,45	5,51	7,90
Mineralizácia / T.D.S.	250,39	215,10	142,68	48,86	1078,94	520,56	465,92	357,29	120,75	1861,89	622,61	533,53	319,47	148,95	1677,32
Ca+Mg (mmol.l ⁻¹)	1,047	0,795	0,823	0,170	6,300	2,945	2,360	2,445	0,540	12,882	3,039	2,430	1,759	0,350	9,811
Tvrdosť / Hardness (°N)	5,755	4,368	4,615	0,706	35,283	11,013	11,068	7,612	0,001	27,613	14,620	12,098	10,853	0,647	54,944
Vodivosť / Conductivity (μS.cm ⁻¹)	245,1	202,0	154,5	50,0	1205,0	551,4	504,0	326,0	138,0	1620,0	681,4	591,5	350,9	145,0	1889,0
Voľný CO ₂ / Free CO ₂ (mmol.l ⁻¹)	0,45	0,35	0,44	0,00	7,50	0,82	0,20	2,06	0,00	10,30	0,96	0,55	2,02	0,04	21,00
O ₂	6,9	7,1	2,5	0,2	14,0	6,4	6,5	2,7	1,1	10,9	5,7	5,6	2,5	0,1	11,2
ChSK _{Mn} / COD _{Mn}	1,92	1,36	2,13	0,32	40,00	1,11	0,96	0,68	0,40	3,36	2,76	2,28	1,87	0,64	13,76
Li	0,005	0,002	0,010	0,001	0,124	0,012	0,007	0,013	0,001	0,052	0,007	0,002	0,012	0,001	0,088
Na	7,81	6,50	5,43	0,80	71,00	11,30	9,30	5,56	4,00	24,00	24,39	19,80	17,68	5,50	85,20
K	3,52	2,60	4,73	0,05	69,50	2,29	1,60	2,12	0,50	10,10	22,69	6,40	35,09	0,60	204,00
NH ₄	0,054	0,025	0,092	0,025	1,080	0,142	0,025	0,391	0,025	1,800	0,167	0,025	1,261	0,025	13,500
Ca	29,06	21,64	23,02	3,61	194,79	85,04	74,95	69,33	14,83	363,93	85,06	69,14	50,24	8,02	294,99
Mg	7,83	5,84	6,49	1,22	46,69	20,01	14,35	18,08	4,01	92,42	22,30	18,48	13,07	3,40	81,72
Sr	0,142	0,110	0,287	0,005	8,820	0,357	0,310	0,273	0,080	1,320	0,364	0,325	0,187	0,050	1,270
Fe	0,076	0,012	0,368	0,005	8,680	0,654	0,012	3,022	0,005	15,150	0,246	0,010	1,076	0,005	7,526
Mn	0,032	0,003	0,127	0,003	1,897	0,742	0,003	2,391	0,003	11,800	0,217	0,004	0,879	0,003	6,487
F	0,08	0,05	0,06	0,05	0,62	0,09	0,05	0,17	0,05	0,90	0,10	0,05	0,08	0,05	0,44
Cl	6,28	2,66	9,38	0,71	89,17	7,37	2,48	9,05	1,06	29,61	54,95	39,71	43,09	7,62	222,63
SO ₄	21,73	15,97	24,97	0,49	354,30	213,06	120,98	273,41	27,61	1297,87	71,21	61,87	44,58	2,14	269,00
NO ₃	6,65	3,70	8,09	0,25	39,80	3,88	0,25	8,10	0,25	28,20	80,78	65,80	65,83	0,25	389,00
PO ₄	0,145	0,030	0,502	0,005	8,700	0,037	0,005	0,073	0,005	0,290	0,998	0,215	2,276	0,005	16,000
HCO ₃	110,10	85,43	90,72	7,32	667,54	137,02	114,71	108,21	0,01	459,47	209,97	169,02	162,60	6,71	747,47
CO ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,41	0,00	2,04	0,00	10,20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H ₂ SiO ₃	56,40	55,72	19,50	8,66	111,42	34,43	26,26	25,25	15,10	130,45	48,22	49,24	18,61	4,78	89,17
agr.CO ₂ / aggr. CO ₂	17,95	16,94	14,30	0,00	93,72	10,85	5,28	15,10	0,00	50,82	13,36	4,18	16,67	0,00	67,10
Cr	0,0027	0,0003	0,0214	0,0003	0,3268	0,0013	0,0003	0,0041	0,0003	0,0204	0,0032	0,0003	0,0215	0,0003	0,2280
Cu	0,0070	0,0008	0,0299	0,0003	0,3910	0,0086	0,0018	0,0257	0,0003	0,1280	0,0075	0,0015	0,0240	0,0003	0,1620
Zn	0,0824	0,0100	0,5661	0,0005	16,4000	0,4545	0,0240	1,0115	0,0010	3,6800	0,6750	0,0840	2,6910	0,0005	25,2000
As	0,0015	0,0005	0,0060	0,0005	0,1270	0,0009	0,0005	0,0010	0,0005	0,0049	0,0020	0,0005	0,0031	0,0005	0,0220
Cd	0,0018	0,0003	0,0327	0,0003	0,9005	0,0005	0,0003	0,0007	0,0003	0,0031	0,0004	0,0003	0,0006	0,0003	0,0051
Se	0,0006	0,0005	0,0004	0,0005	0,0046	0,0009	0,0005	0,0014	0,0005	0,0073	0,0007	0,0005	0,0005	0,0005	0,0029
Pb	0,0014	0,0005	0,0043	0,0005	0,0960	0,0014	0,0005	0,0033	0,0005	0,0170	0,0021	0,0005	0,0055	0,0005	0,0340
Hg	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0018	0,0002	0,0001	0,0003	0,0001	0,0014	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0009
Ba	0,0263	0,0100	0,0339	0,0050	0,4000	0,0110	0,0050	0,0198	0,0050	0,1000	0,1173	0,1000	0,0861	0,0050	0,4000
Al	0,3594	0,0900	1,1548	0,0050	28,4300	3,2374	0,0600	12,0904	0,0050	58,2000	0,1296	0,0600	0,2590	0,0050	2,1800
Sb	0,0002	0,0001	0,0005	0,0001	0,0104	0,0001	0,0001	0,0000	0,0001	0,0002	0,0003	0,0001	0,0013	0,0001	0,0128

Údaje sú v mg.l⁻¹ s výnimkou vyznačených jednotiek a pH

Note: data in mg.l⁻¹ except for pH and otherwise stated

**ZÁKLADNÉ ŠTATISTICKÉ CHARAKTERISTIKY
CHEMICKÉHO ZLOŽENIA PODZEMNÝCH VÔD**

TAB. 17

**BASIC STATISTICAL CHARACTERISTICS
REGARDING GROUNDWATER CHEMISTRY**

	Podzemné vody sedimentárneho neogénu Groundwaters of Neogene sediments Piesčito-štrkovito-ílovité sedimenty (n = 1 028) Sandy-gravelly-clayey sediments (n = 1 028)					Podzemné vody sedimentárneho neogénu Groundwaters of Neogene sediments Piesčito-štrkovito-ílovité sedimenty + antropogénny vplyv (n = 1 575) Sandy-gravelly-clayey sediments + man-made effects (n = 1 575)					Podzemné vody kvartéru Groundwaters of the Quarternary Glacigénne sedimenty (n = 46) Glacial sediments (n = 46)				
	Mean	Median	Standard Deviation	Min.	Max.	Mean	Median	Standard Deviation	Min.	Max.	Mean	Median	Standard Deviation	Min.	Max.
pH	7,32	7,30	0,40	5,76	9,89	7,19	7,20	0,36	5,35	8,56	7,06	7,10	0,60	5,28	8,26
Mineralizácia / T.D.S.	643,00	641,50	265,10	49,20	1935,80	1028,60	979,60	401,80	136,40	2736,10	75,49	52,63	64,16	24,61	352,30
Ca+Mg (mmol.l ⁻¹)	3,561	3,536	1,721	0,120	13,021	5,673	5,491	2,337	0,270	18,163	0,344	0,198	0,374	0,060	1,600
Tvrdosť / Hardness (°N)	19,705	19,728	9,292	0,294	61,232	29,728	29,907	11,821	0,589	74,187	1,927	1,109	2,096	0,336	8,962
Vodivosť / Conductivity (μS.cm ⁻¹)	688,1	686,5	289,6	54,5	2200,0	1152,0	1097,0	454,8	156,0	3180,0	80,4	62,0	69,8	26,0	370,0
Voľný CO ₂ / Free CO ₂ (mmol.l ⁻¹)	0,77	0,65	0,69	0,00	11,50	0,99	0,84	0,75	0,00	9,50	0,11	0,10	0,06	0,03	0,25
O ₂	5,4	5,3	2,7	0,0	13,4	5,2	5,1	2,5	0,0	12,9	8,5	8,7	1,2	6,3	10,6
ChSK _{Mn} / COD _{Mn}	2,25	1,60	2,26	0,28	38,80	2,87	2,16	2,43	0,40	38,00	2,57	1,56	2,72	0,64	17,60
Li	0,027	0,014	0,044	0,001	0,500	0,027	0,015	0,037	0,001	0,460	0,003	0,001	0,009	0,001	0,060
Na	21,06	15,20	23,11	1,10	260,00	41,79	32,00	33,75	1,00	305,00	2,15	1,40	3,39	0,20	23,20
K	5,53	2,10	11,31	0,05	114,00	21,26	2,50	53,16	0,05	460,00	0,40	0,20	1,13	0,05	7,80
NH ₄	0,068	0,025	0,300	0,025	6,900	0,053	0,025	0,120	0,025	2,350	0,333	0,038	0,435	0,025	1,580
Ca	91,93	89,78	44,49	2,40	352,70	136,64	132,26	55,34	6,81	405,61	9,81	6,29	9,96	1,60	40,88
Mg	30,81	28,58	18,82	0,50	114,55	55,03	47,74	35,78	2,43	328,15	2,40	1,15	3,20	0,50	15,08
Sr	0,343	0,300	0,229	0,005	1,970	0,517	0,470	0,308	0,005	6,410	0,072	0,040	0,127	0,010	0,850
Fe	0,075	0,005	0,345	0,005	6,547	0,071	0,005	0,424	0,005	9,047	0,079	0,005	0,184	0,005	0,991
Mn	0,069	0,007	0,195	0,003	2,931	0,105	0,005	0,585	0,003	16,060	0,005	0,003	0,006	0,003	0,030
F	0,18	0,16	0,11	0,05	1,10	0,20	0,18	0,16	0,05	4,00	0,05	0,05	0,02	0,05	0,12
Cl	22,69	17,37	18,52	1,06	89,00	81,31	65,95	58,10	1,95	535,30	1,30	1,15	0,72	0,53	4,25
SO ₄	70,70	42,88	91,87	0,30	1019,00	124,83	102,79	98,22	2,02	1078,83	8,83	6,13	13,79	1,07	97,48
NO ₃	14,88	13,25	12,79	0,25	39,90	127,63	93,30	111,85	0,25	862,70	1,76	1,20	2,26	0,25	12,80
PO ₄	0,184	0,020	0,501	0,005	7,600	0,520	0,020	1,820	0,005	20,000	0,018	0,005	0,028	0,005	0,130
HCO ₃	353,32	374,96	151,18	3,05	937,85	411,43	424,08	164,43	6,10	1067,85	36,36	18,92	38,22	7,93	162,31
CO ₃	0,19	0,00	1,93	0,00	36,60	0,07	0,00	1,14	0,00	22,20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H ₂ SiO ₃	30,40	25,07	17,74	1,25	111,13	26,30	22,69	11,64	0,51	95,53	11,69	8,79	8,95	2,02	51,48
agr.CO ₂ / aggr. CO ₂	3,80	0,00	10,43	0,00	92,62	2,59	0,00	8,57	0,00	75,02	22,05	25,52	12,97	0,00	45,54
Cr	0,0012	0,0005	0,0023	0,0003	0,0415	0,0017	0,0008	0,0026	0,0003	0,0253	0,0004	0,0003	0,0002	0,0003	0,0013
Cu	0,0067	0,0010	0,0307	0,0003	0,3380	0,0052	0,0014	0,0259	0,0003	0,5000	0,0008	0,0003	0,0012	0,0003	0,0072
Zn	0,2983	0,0460	0,9626	0,0005	14,4200	0,5639	0,1630	1,3260	0,0005	14,2900	0,0136	0,0005	0,0506	0,0005	0,3450
As	0,0017	0,0005	0,0099	0,0005	0,3050	0,0013	0,0005	0,0038	0,0005	0,1150	0,0011	0,0005	0,0025	0,0005	0,0176
Cd	0,0004	0,0003	0,0030	0,0003	0,0960	0,0014	0,0003	0,0407	0,0003	1,6100	0,0003	0,0003	0,0001	0,0003	0,0010
Se	0,0011	0,0005	0,0019	0,0005	0,0232	0,0015	0,0005	0,0027	0,0005	0,0400	0,0006	0,0005	0,0003	0,0005	0,0017
Pb	0,0018	0,0005	0,0080	0,0005	0,2250	0,0017	0,0010	0,0087	0,0005	0,2700	0,0010	0,0005	0,0009	0,0005	0,0050
Hg	0,0029	0,0001	0,0286	0,0001	0,5000	0,0043	0,0001	0,0406	0,0001	0,9000	0,0002	0,0001	0,0002	0,0001	0,0013
Ba	0,0706	0,0500	0,0735	0,0050	0,8900	0,1025	0,0800	0,0837	0,0050	1,2100	0,0258	0,0100	0,0319	0,0050	0,1300
Al	0,1860	0,0300	1,7907	0,0050	56,5900	0,0998	0,0200	0,6599	0,0050	23,4400	0,1597	0,0400	0,4085	0,0050	2,6000
Sb	0,0003	0,0001	0,0046	0,0001	0,1450	0,0002	0,0001	0,0004	0,0001	0,0069	0,0001	0,0001	0,0000	0,0001	0,0003

Údaje sú v mg.l⁻¹ s výnimkou vyznačených jednotiek a pH

Note: data in mg.l⁻¹ except for pH and otherwise stated

ZÁKLADNÉ ŠTATISTICKÉ CHARAKTERISTIKY CHEMICKÉHO ZLOŽENIA PODZEMNÝCH VÔD					TAB. 18					BASIC STATISTICAL CHARACTERISTICS REGARDING GROUNDWATER CHEMISTRY					
	Podzemné vody kvartéru Groundwaters of the Quarternary Glaciofluviálne sedimenty (n = 84) Glaciofluvial sediments (n = 84)					Podzemné vody kvartéru Groundwaters of the Quarternary Fluviálne sedimenty riečnych nív (n = 1 405) Floodplain fluvial sediments (n = 1 405)					Podzemné vody kvartéru Groundwaters of the Quarternary Fluviálne sedimenty riečnych nív + antropogénny vplyv (n = 1 753) Floodplain fluvial sediments + man-made effect (n = 1 753)				
	Mean	Median	Standard Deviation	Min.	Max.	Mean	Median	Standard Deviation	Min.	Max.	Mean	Median	Standard Deviation	Min.	Max.
pH	7,18	7,23	0,55	5,43	8,13	7,33	7,35	0,38	4,17	9,55	7,18	7,20	0,34	5,67	9,25
Mineralizácia / T.D.S.	225,46	112,66	205,48	29,70	792,37	636,40	610,80	235,80	67,20	1830,50	1063,60	980,60	420,70	162,60	3203,60
Ca+Mg (mmol.l ⁻¹)	1,255	0,495	1,347	0,062	5,160	3,557	3,461	1,435	0,140	11,981	5,596	5,201	2,221	0,780	18,854
Tvrdosť / Hardness (°N)	7,018	2,738	7,553	0,347	28,898	19,683	19,266	7,923	0,001	50,742	29,239	28,058	11,153	2,414	83,575
Vodivosť / Conductivity (μS.cm ⁻¹)	249,2	120,5	238,8	33,0	993,0	704,0	670,0	264,4	82,9	2170,0	1188,9	1090,0	480,8	129,0	3640,0
Voľný CO ₂ / Free CO ₂ (mmol.l ⁻¹)	0,26	0,15	0,24	0,03	1,15	0,71	0,50	0,67	0,00	10,77	1,07	0,85	1,03	0,00	24,50
O ₂	7,9	8,0	2,3	1,5	12,9	4,2	3,9	2,4	0,0	13,9	4,5	4,2	2,3	0,0	13,4
ChSK _{Mn} / COD _{Mn}	2,92	1,72	3,10	0,40	20,00	2,16	1,76	1,58	0,40	17,04	2,95	2,40	2,14	0,20	23,28
Li	0,005	0,001	0,007	0,001	0,042	0,013	0,007	0,030	0,001	0,700	0,021	0,012	0,031	0,001	0,431
Na	5,58	4,10	5,33	0,30	28,00	23,67	16,40	26,48	0,70	315,00	47,06	36,50	38,41	5,10	370,00
K	0,90	0,60	1,06	0,05	5,00	7,41	3,00	14,39	0,05	185,90	37,19	8,50	68,16	0,10	525,00
NH ₄	0,147	0,025	0,277	0,025	1,440	0,078	0,025	0,261	0,025	5,900	0,114	0,025	0,841	0,025	24,500
Ca	35,68	15,03	38,85	1,84	155,11	96,07	93,79	38,38	3,21	354,31	142,66	135,87	53,44	14,03	519,04
Mg	8,87	3,58	9,57	0,50	35,02	28,22	25,78	15,86	1,22	125,00	49,51	42,07	30,74	4,86	308,86
Sr	0,147	0,095	0,140	0,010	0,630	0,376	0,360	0,198	0,005	2,670	0,524	0,490	0,256	0,010	3,040
Fe	0,083	0,020	0,173	0,005	1,390	0,124	0,015	0,409	0,005	5,646	0,326	0,011	1,668	0,005	25,410
Mn	0,060	0,008	0,149	0,003	1,062	0,211	0,021	0,481	0,003	9,990	0,301	0,012	0,828	0,003	13,330
F	0,07	0,05	0,04	0,05	0,19	0,14	0,12	0,13	0,05	3,00	0,15	0,13	0,12	0,05	2,50
Cl	8,71	2,30	13,84	0,53	73,75	29,79	25,71	19,81	1,06	92,72	80,18	64,35	56,19	3,37	484,25
SO ₄	25,67	13,70	30,68	1,44	138,18	89,48	68,80	76,16	0,30	1015,46	171,11	139,79	118,59	0,53	911,35
NO ₃	4,65	1,60	6,60	0,25	25,90	12,64	9,30	12,24	0,25	39,90	103,45	72,40	100,78	0,25	976,60
PO ₄	0,024	0,005	0,044	0,005	0,260	0,170	0,005	0,703	0,005	13,500	0,609	0,010	2,170	0,005	23,400
HCO ₃	118,69	57,67	117,97	10,37	408,83	328,12	320,34	124,33	0,01	890,89	407,00	397,23	162,16	25,02	1136,16
CO ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,14	0,00	1,50	0,00	32,40	0,09	0,00	1,34	0,00	33,00
H ₂ SiO ₃	15,74	13,59	9,09	0,97	63,25	19,24	15,33	12,87	0,31	106,02	22,57	19,63	11,97	0,44	100,89
agr.CO ₂ / aggr. CO ₂	16,45	12,43	16,33	0,00	61,60	2,04	0,00	7,09	0,00	57,64	2,05	0,00	7,87	0,00	113,96
Cr	0,0012	0,0003	0,0029	0,0003	0,0181	0,0010	0,0003	0,0025	0,0003	0,0561	0,0017	0,0005	0,0093	0,0003	0,2267
Cu	0,0011	0,0003	0,0017	0,0003	0,0098	0,0041	0,0011	0,0325	0,0003	1,0640	0,0065	0,0017	0,0928	0,0003	3,8160
Zn	0,0254	0,0020	0,0848	0,0005	0,5860	0,3321	0,0970	0,7402	0,0005	8,8500	0,5716	0,1780	1,3345	0,0005	19,7500
As	0,0007	0,0005	0,0006	0,0005	0,0040	0,0016	0,0005	0,0051	0,0005	0,0930	0,0016	0,0005	0,0032	0,0005	0,0680
Cd	0,0003	0,0003	0,0000	0,0003	0,0005	0,0029	0,0003	0,0598	0,0003	2,0240	0,0022	0,0003	0,0434	0,0003	1,3440
Se	0,0005	0,0005	0,0002	0,0005	0,0016	0,0009	0,0005	0,0015	0,0005	0,0350	0,0017	0,0005	0,0032	0,0005	0,0450
Pb	0,0015	0,0005	0,0033	0,0005	0,0270	0,0028	0,0005	0,0358	0,0005	1,2920	0,0016	0,0005	0,0092	0,0005	0,2660
Hg	0,0002	0,0001	0,0002	0,0001	0,0013	0,0027	0,0001	0,0459	0,0001	1,6000	0,0013	0,0001	0,0162	0,0001	0,3000
Ba	0,0446	0,0300	0,0445	0,0050	0,2300	0,0833	0,0600	0,0913	0,0050	1,8700	0,1009	0,0800	0,0774	0,0050	0,9100
Al	0,2017	0,0600	0,3856	0,0050	2,2300	0,0702	0,0200	0,2997	0,0050	9,6100	0,0616	0,0200	0,1997	0,0050	5,8900
Sb	0,0008	0,0001	0,0036	0,0001	0,0270	0,0005	0,0001	0,0038	0,0001	0,1263	0,0003	0,0001	0,0022	0,0001	0,0631

Údaje sú v mg.l⁻¹ s výnimkou vyznačených jednotiek a pH

Note: data in mg.l⁻¹ except for pH and otherwise stated

ZÁKLADNÉ ŠTATISTICKÉ CHARAKTERISTIKY CHEMICKÉHO ZLOŽENIA PODZEMNÝCH VÔD		TAB. 19					BASIC STATISTICAL CHARACTERISTICS REGARDING GROUNDWATER CHEMISTRY				
	Podzemné vody kvartéru Groundwaters of the Quarternary					Podzemné vody kvartéru Groundwaters of the Quarternary Nížné sedimenty bez vzťahu k riekam + antropogénny vplyv (n = 24) Lowland sediments unrelated to rivers +man-made effects (n = 24)					
	Mean	Median	Standard Deviation	Min.	Max.	Mean	Median	Standard Deviation	Min.	Max.	
pH	7,11	7,10	0,54	5,37	8,34	7,19	7,20	0,33	6,18	7,78	
Mineralizácia / T.D.S.	340,01	235,08	243,59	84,70	1331,16	760,43	808,83	342,51	248,70	1438,20	
Ca+Mg (mmol.l ⁻¹)	1,928	1,350	1,417	0,480	6,691	4,061	3,910	1,916	1,360	7,880	
Tvrdosť / Hardness (°N)	9,372	6,664	7,538	0,235	37,470	19,658	19,106	10,869	3,533	43,571	
Vodivosť / Conductivity (μS.cm ⁻¹)	375,9	277,5	262,9	92,0	1438,0	826,9	778,5	386,7	274,0	1490,0	
Voľný CO ₂ / Free CO ₂ (mmol.l ⁻¹)	0,35	0,25	0,32	0,00	1,80	0,53	0,44	0,35	0,10	1,40	
O ₂	5,2	5,2	2,2	1,4	9,3	5,1	5,0	2,0	1,6	9,2	
ChSK _{Mn} / COD _{Mn}	4,15	2,44	3,57	0,72	16,48	5,45	4,42	4,63	0,88	20,88	
Li	0,007	0,004	0,008	0,001	0,031	0,019	0,008	0,019	0,001	0,056	
Na	10,22	6,20	11,02	2,60	55,00	26,50	18,95	20,24	4,30	74,40	
K	3,45	1,20	9,88	0,20	69,00	25,41	9,50	36,44	0,60	148,00	
NH ₄	0,079	0,025	0,089	0,025	0,400	0,075	0,025	0,098	0,025	0,470	
Ca	57,53	39,08	39,56	14,43	141,08	119,91	121,65	59,76	36,87	270,10	
Mg	11,98	6,94	14,61	2,43	97,52	26,01	23,04	13,64	8,27	46,69	
Sr	0,217	0,180	0,146	0,050	0,580	0,405	0,365	0,229	0,090	1,240	
Fe	0,146	0,023	0,339	0,005	1,450	0,044	0,013	0,129	0,005	0,641	
Mn	0,139	0,037	0,303	0,003	1,893	0,042	0,017	0,058	0,003	0,194	
F	0,10	0,05	0,08	0,05	0,44	0,10	0,08	0,06	0,05	0,24	
Cl	14,95	6,29	18,81	0,89	98,04	48,47	51,42	25,88	2,13	96,80	
SO ₄	78,52	46,34	73,85	4,73	322,82	121,54	120,18	56,63	7,32	292,33	
NO ₃	8,64	6,60	8,90	0,25	36,60	129,87	98,70	79,63	0,25	279,20	
PO ₄	0,094	0,010	0,209	0,005	1,000	1,006	0,070	2,115	0,005	10,000	
HCO ₃	133,49	80,24	134,95	2,44	711,47	234,23	206,55	134,56	36,61	508,28	
CO ₃	1,11	0,00	5,12	0,00	31,80	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
H ₂ SiO ₃	18,87	19,20	6,62	0,34	45,70	23,62	20,87	9,40	8,31	45,78	
agr.CO ₂ / aggr. CO ₂	15,91	16,28	16,18	0,00	78,10	3,47	0,00	8,62	0,00	36,74	
Cr	0,0024	0,0012	0,0025	0,0003	0,0083	0,0024	0,0019	0,0022	0,0003	0,0079	
Cu	0,0012	0,0009	0,0011	0,0003	0,0043	0,0039	0,0016	0,0048	0,0003	0,0216	
Zn	0,3438	0,0255	1,5250	0,0005	10,5560	0,5248	0,2405	0,8913	0,0140	4,3230	
As	0,0013	0,0005	0,0018	0,0005	0,0114	0,0021	0,0005	0,0035	0,0005	0,0158	
Cd	0,0003	0,0003	0,0001	0,0003	0,0011	0,0003	0,0003	0,0001	0,0003	0,0005	
Se	0,0005	0,0005	0,0003	0,0005	0,0022	0,0012	0,0005	0,0013	0,0005	0,0055	
Pb	0,0012	0,0010	0,0011	0,0005	0,0070	0,0013	0,0010	0,0013	0,0005	0,0060	
Hg	0,0001	0,0001	0,0000	0,0001	0,0003	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0004	
Ba	0,0497	0,0400	0,0373	0,0050	0,1500	0,0896	0,0800	0,0599	0,0100	0,2300	
Al	0,0743	0,0300	0,1831	0,0050	1,2100	0,0485	0,0200	0,0791	0,0050	0,3600	
Sb	0,0002	0,0001	0,0001	0,0001	0,0007	0,0003	0,0001	0,0003	0,0001	0,0014	

Údaje sú v mg.l⁻¹ s výnimkou vyznačených jednotiek a pH

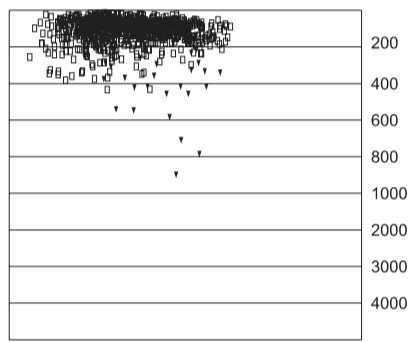
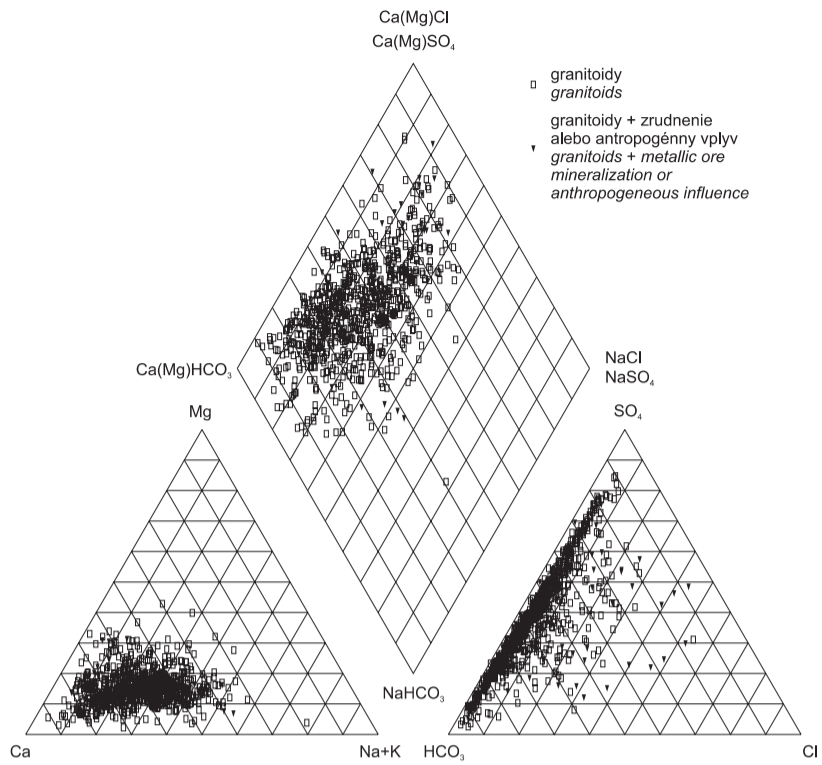
Note: data in mg.l⁻¹ except for pH and otherwise stated

ZÁKLADNÉ ŠTATISTICKÉ CHARAKTERISTIKY CHEMICKÉHO ZLOŽENIA PODZEMNÝCH VÔD		TAB. 20				BASIC STATISTICAL CHARACTERISTICS REGARDING GROUNDWATER CHEMISTRY				
	Podzemné vody kvartéru Groundwaters of the Quarternary Nížné sedimenty so vzťahom k riekam (n = 263) Lowland sediments related to rivers (n = 263)					Podzemné vody kvartéru Groundwaters of the Quarternary Nížné sedimenty so vzťahom k riekam + antropogénny vplyv (n = 454) Lowland sediments related to rivers +man-made effects (n = 454)				
	Mean	Median	Standard Deviation	Min.	Max.	Mean	Median	Standard Deviation	Min.	Max.
pH	7,29	7,32	0,38	6,20	8,21	7,27	7,28	0,32	5,75	8,55
Mineralizácia / T.D.S.	595,20	596,70	251,10	103,10	1718,20	998,60	948,40	383,70	160,80	2562,90
Ca+Mg (mmol.l ⁻¹)	3,269	3,200	1,591	0,340	10,834	5,551	5,216	2,293	0,760	14,830
Tvrdosť / Hardness (°N)	17,696	17,417	8,558	1,904	43,215	28,470	27,810	11,224	1,413	73,543
Vodivosť / Conductivity (μS.cm ⁻¹)	654,6	661,0	287,7	100,0	2010,0	1110,7	1049,0	425,9	180,0	2700,0
Voľný CO ₂ / Free CO ₂ (mmol.l ⁻¹)	0,72	0,56	0,86	0,03	8,10	0,77	0,64	0,57	0,00	5,60
O ₂	5,5	5,7	2,6	0,1	14,0	5,5	5,4	2,4	0,4	11,5
ChSK _{Mn} / COD _{Mn}	2,23	1,60	1,91	0,40	15,20	3,11	2,32	2,96	0,40	42,40
Li	0,017	0,007	0,036	0,001	0,434	0,023	0,014	0,040	0,001	0,687
Na	21,85	15,30	20,98	1,10	195,00	40,34	32,05	30,39	3,20	307,50
K	6,04	2,50	12,57	0,05	139,00	20,33	3,30	45,71	0,05	320,00
NH ₄	0,053	0,025	0,101	0,025	1,200	0,114	0,025	1,072	0,025	22,650
Ca	84,68	81,76	40,60	9,62	280,32	132,45	124,25	52,47	20,04	394,19
Mg	28,10	24,81	17,54	2,43	93,36	54,62	46,45	34,21	6,08	218,03
Sr	0,334	0,290	0,214	0,030	1,510	0,505	0,460	0,272	0,030	2,800
Fe	0,129	0,013	0,609	0,005	7,765	0,129	0,011	0,578	0,005	6,060
Mn	0,100	0,003	0,349	0,003	2,992	0,097	0,005	0,383	0,003	4,620
F	0,13	0,11	0,09	0,05	0,50	0,17	0,15	0,12	0,05	1,00
Cl	26,68	21,81	19,97	1,60	89,53	76,75	66,39	49,57	5,67	340,32
SO ₄	80,39	54,94	94,05	0,82	786,58	135,53	107,10	108,48	7,08	937,97
NO ₃	16,82	16,10	12,96	0,25	41,20	118,31	82,25	110,08	0,25	955,90
PO ₄	0,360	0,030	1,174	0,005	10,750	0,568	0,010	2,114	0,005	25,000
HCO ₃	300,41	303,26	143,59	28,07	890,89	392,55	406,99	163,91	14,64	1138,60
CO ₃	0,21	0,00	1,76	0,00	17,40	0,11	0,00	1,77	0,00	36,60
H ₂ SiO ₃	28,31	23,30	17,00	1,47	90,34	25,17	22,73	11,83	3,08	98,92
agr.CO ₂ / aggr. CO ₂	5,94	0,00	12,19	0,00	67,76	2,79	0,00	8,82	0,00	78,10
Cr	0,0011	0,0005	0,0017	0,0003	0,0135	0,0017	0,0008	0,0034	0,0003	0,0545
Cu	0,0038	0,0013	0,0102	0,0003	0,084	0,0037	0,0019	0,0101	0,0003	0,1430
Zn	0,4188	0,077	1,4288	0,0005	18,300	0,6104	0,1710	1,8384	0,0005	25,0000
As	0,0021	0,0005	0,0066	0,0005	0,070	0,0016	0,0005	0,0031	0,0005	0,0455
Cd	0,0003	0,0003	0,0004	0,0003	0,0044	0,0003	0,0003	0,0006	0,0003	0,0090
Se	0,0009	0,0005	0,0017	0,0005	0,021	0,0013	0,0005	0,0014	0,0005	0,0120
Pb	0,0017	0,0005	0,007	0,0005	0,091	0,0013	0,0010	0,0025	0,0005	0,0440
Hg	0,0001	0,0001	0,0002	0,0001	0,0032	0,0001	0,0001	0,0002	0,0001	0,0029
Ba	0,0699	0,060	0,0526	0,005	0,400	0,0979	0,0800	0,0665	0,0050	0,5000
Al	0,1144	0,030	0,3286	0,005	3,820	0,1037	0,0200	0,3368	0,0050	3,7000
Sb	0,0007	0,0001	0,0079	0,0001	0,1275	0,0003	0,0001	0,0010	0,0001	0,0167

Údaje sú v mg.l⁻¹ s výnimkou vyznačených jednotiek a pH

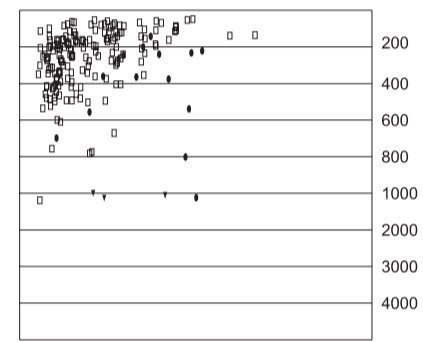
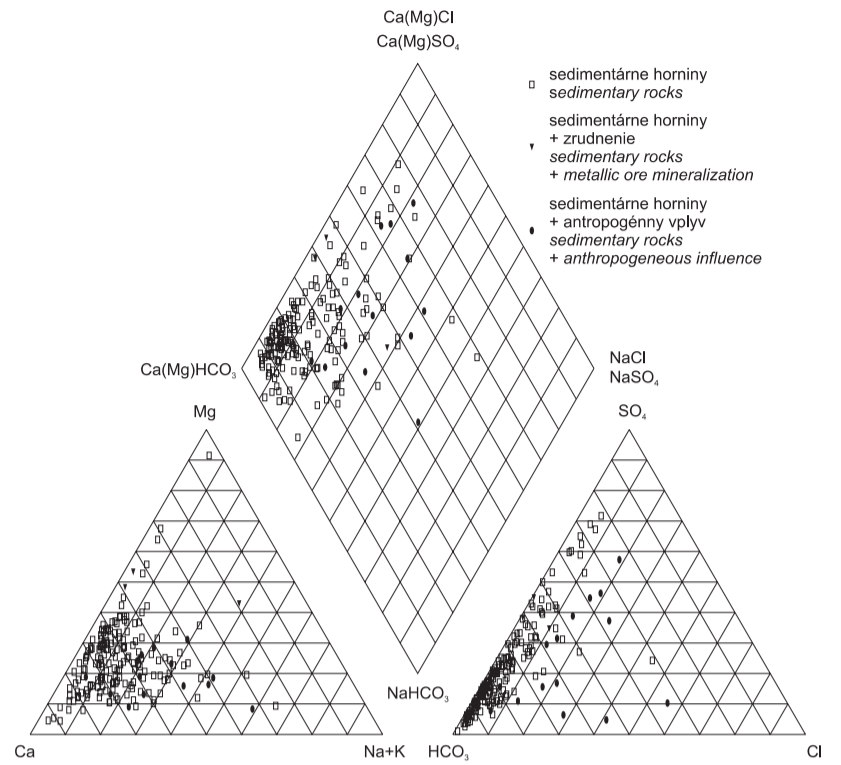
Note: data in mg.l⁻¹ except for pH and otherwise stated

PODZEMNÉ VODY KRYŠTALINIKA
GROUNDWATERS OF THE CRYSTALLINE UNIT

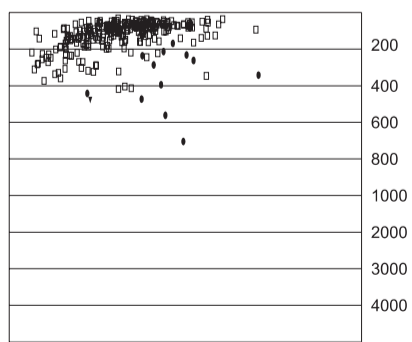
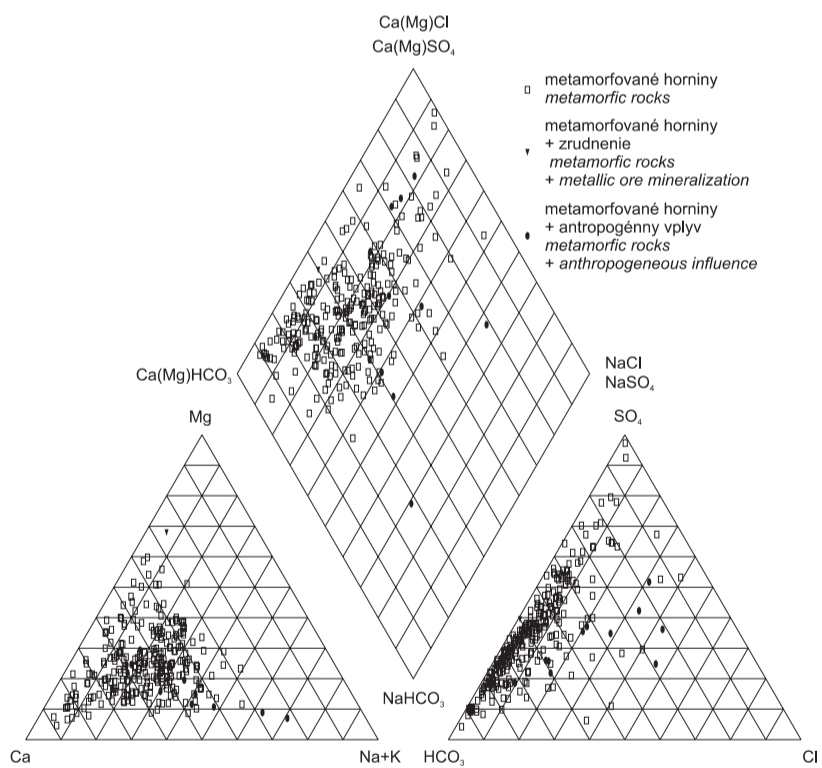


Obr. 9
Fig. 9

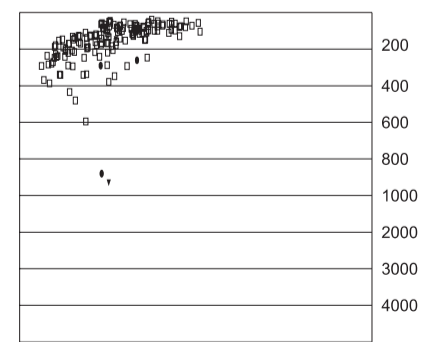
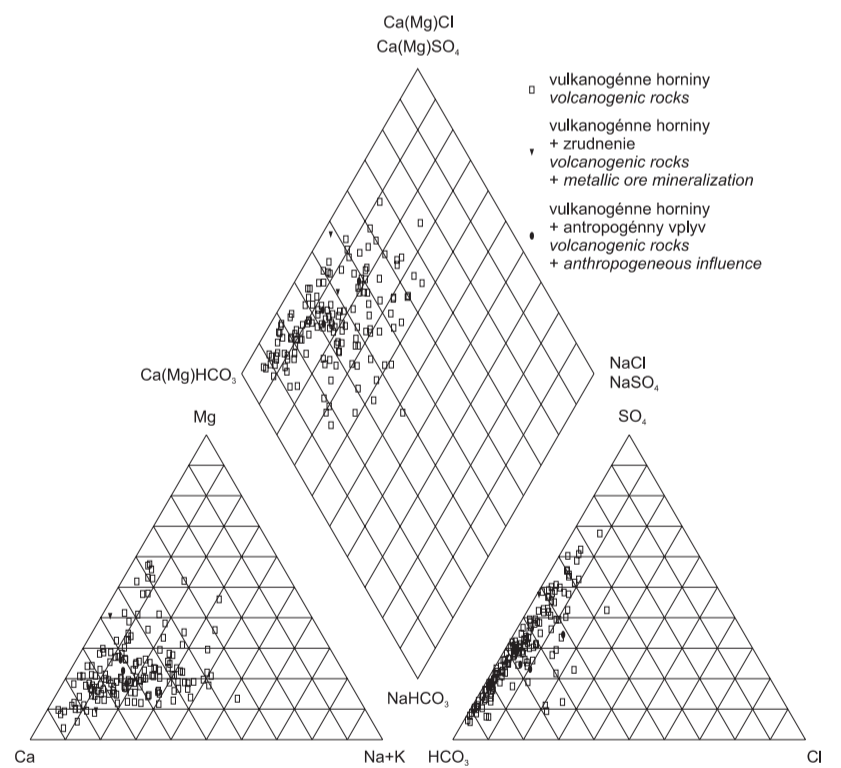
PODZEMNÉ VODY PALEOZOIKA
GROUNDWATERS OF THE PALEOZOIC



PODZEMNÉ VODY PALEOZOIKA
GROUNDWATERS OF THE PALEOZOIC

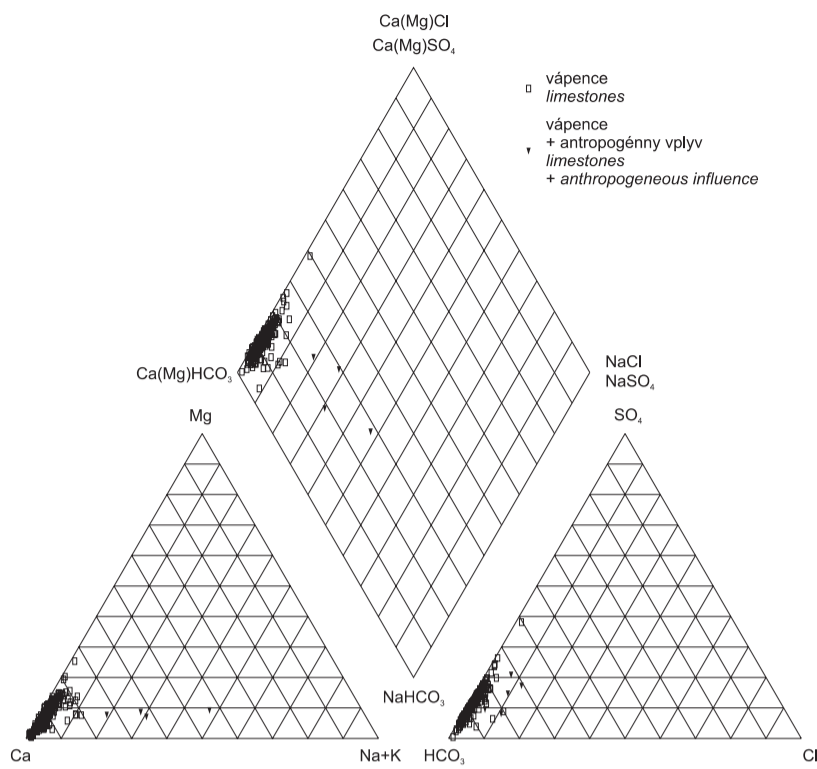


PODZEMNÉ VODY PALEOZOIKA
GROUNDWATERS OF THE PALEOZOIC

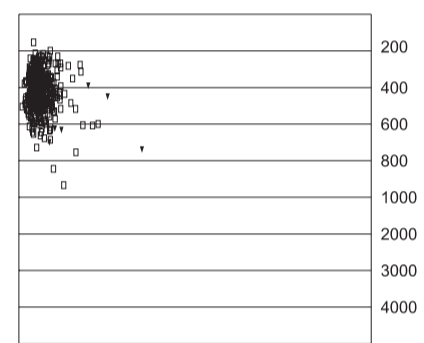
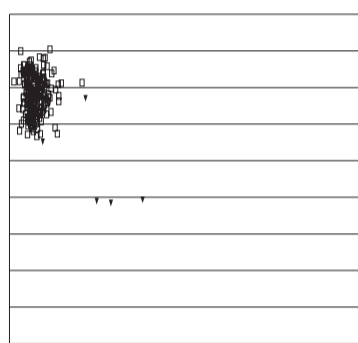
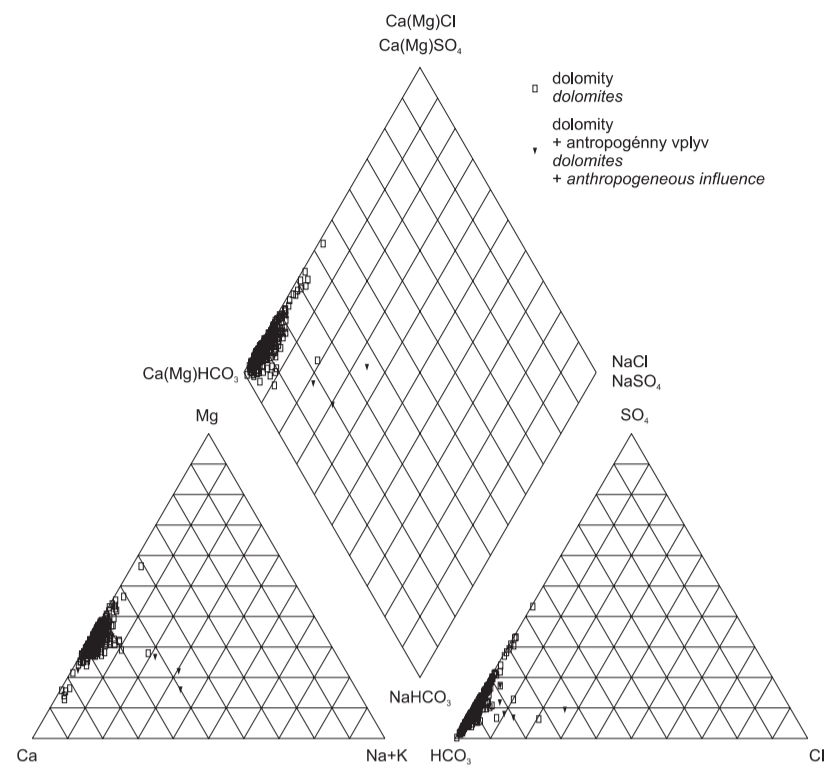


**PODZEMNÉ VODY MEZOZOIKA
GROUNDWATERS OF THE MESOZOIC**

Obr. 10
Fig. 10

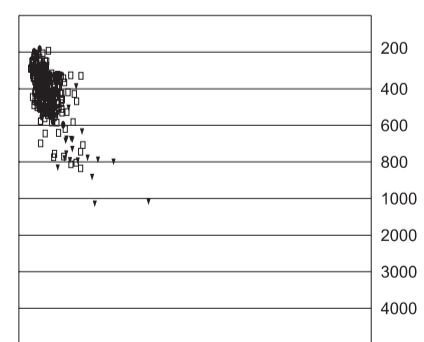
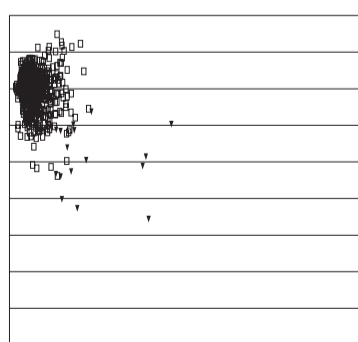
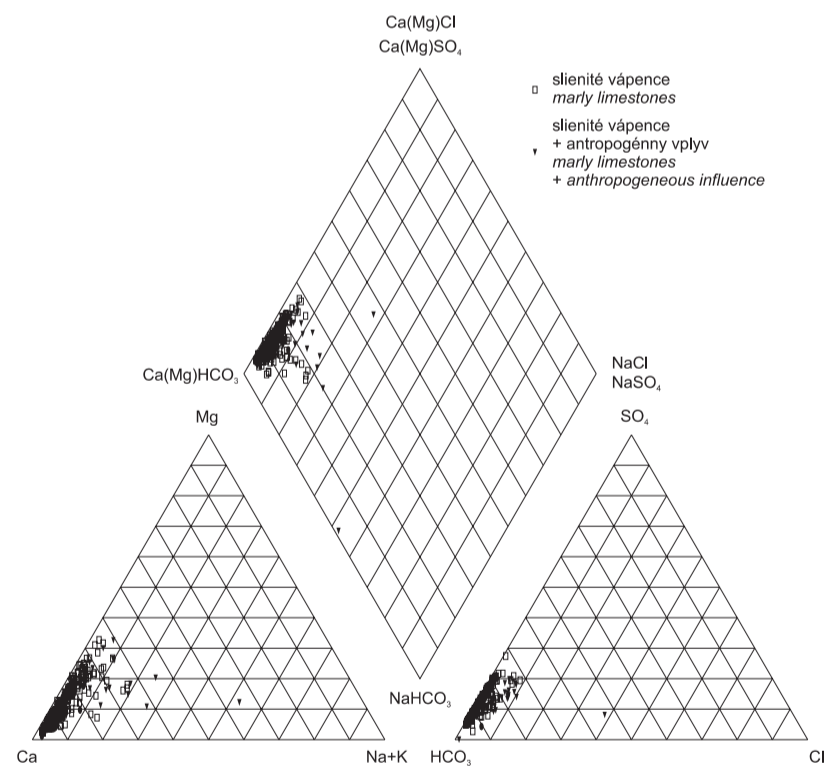
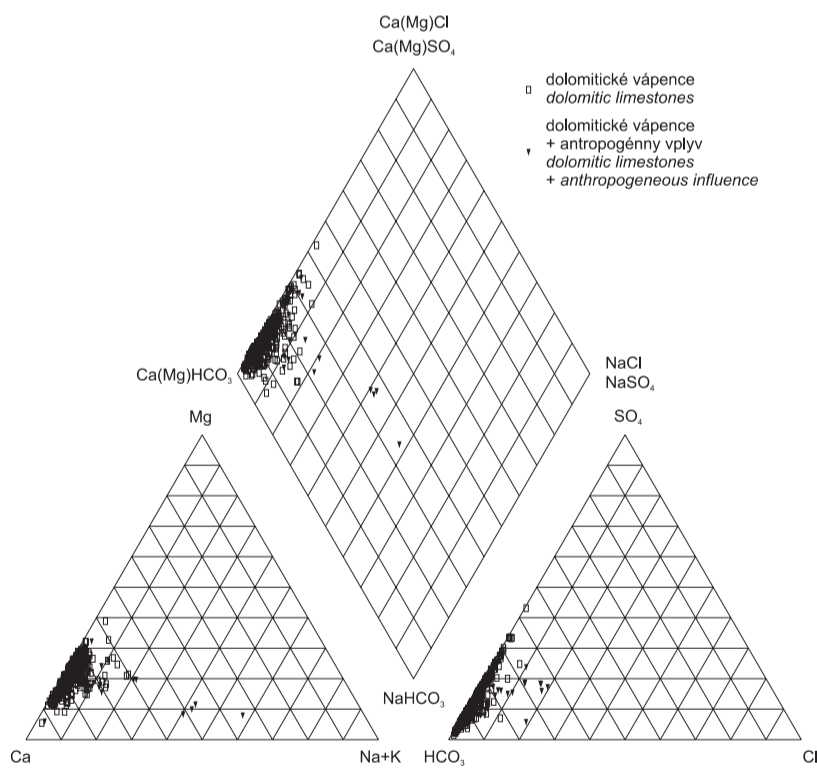


**PODZEMNÉ VODY MEZOZOIKA
GROUNDWATERS OF THE MESOZOIC**



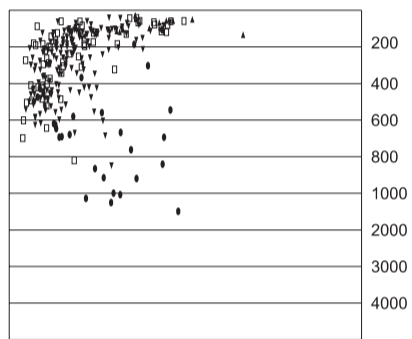
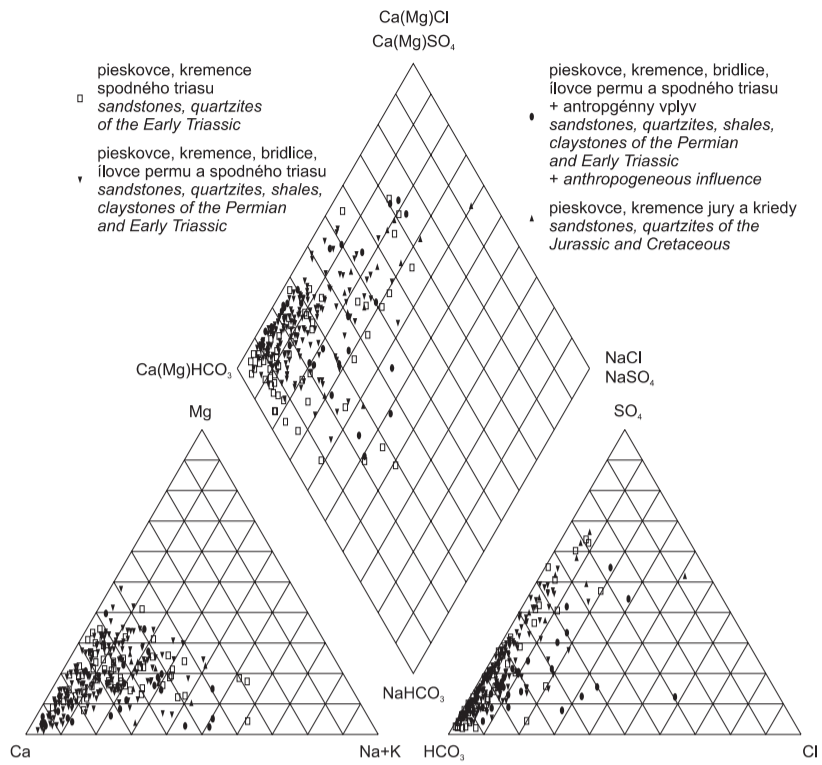
**PODZEMNÉ VODY MEZOZOIKA
GROUNDWATERS OF THE MESOZOIC**

**PODZEMNÉ VODY MEZOZOIKA
GROUNDWATERS OF THE MESOZOIC**

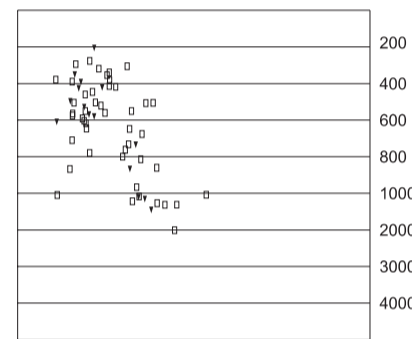
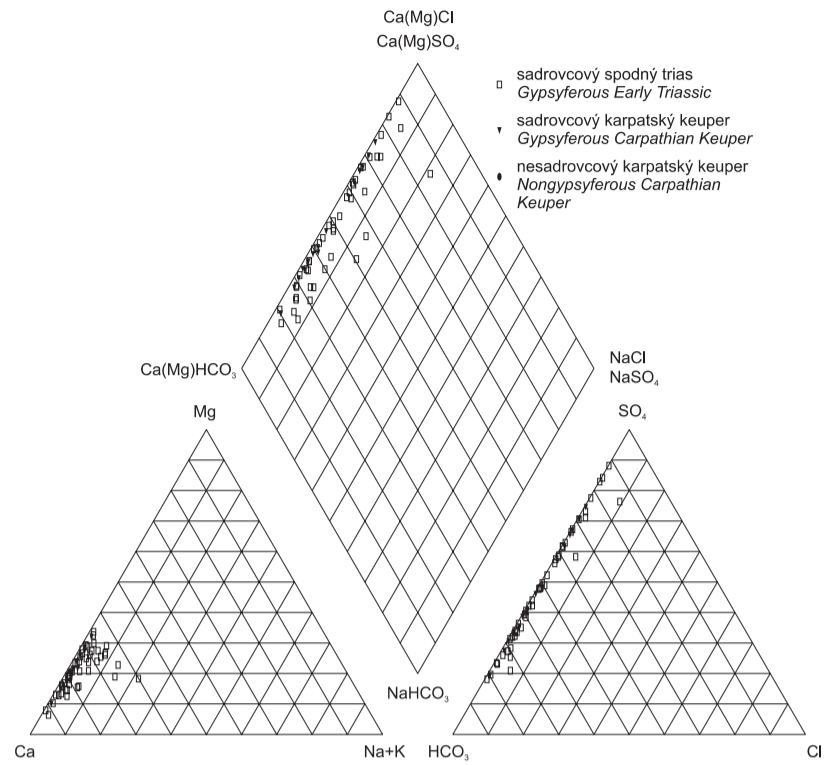


Obr. 11
Fig. 11

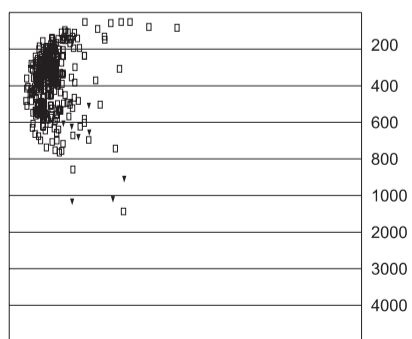
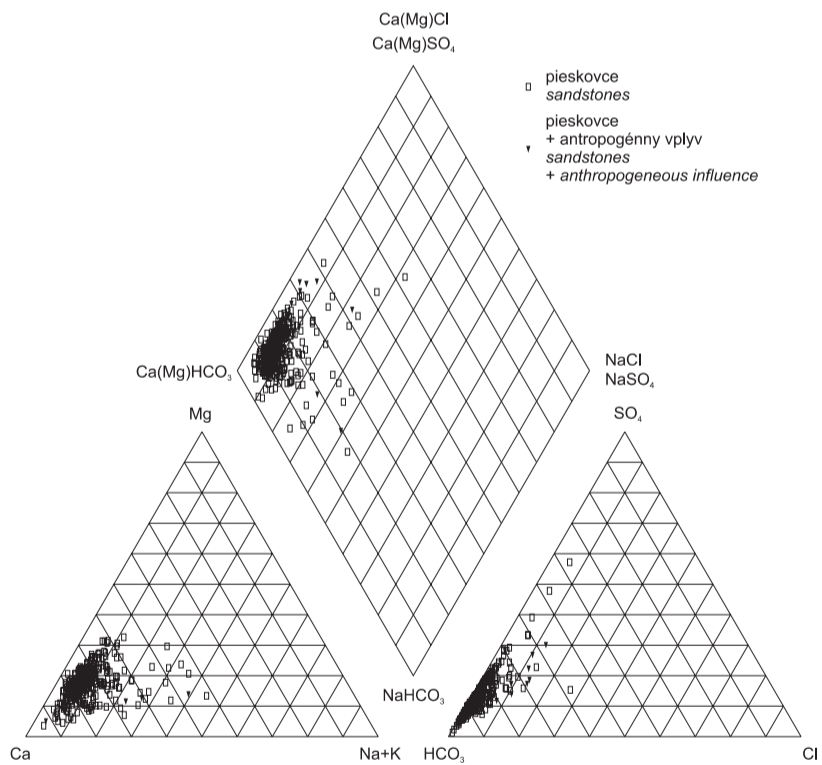
**PODZEMNÉ VODY MEZOZOIKA
GROUNDWATERS OF THE MESOZOIC**



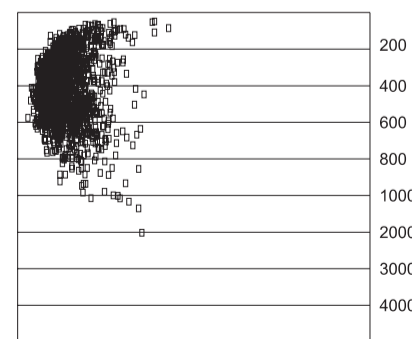
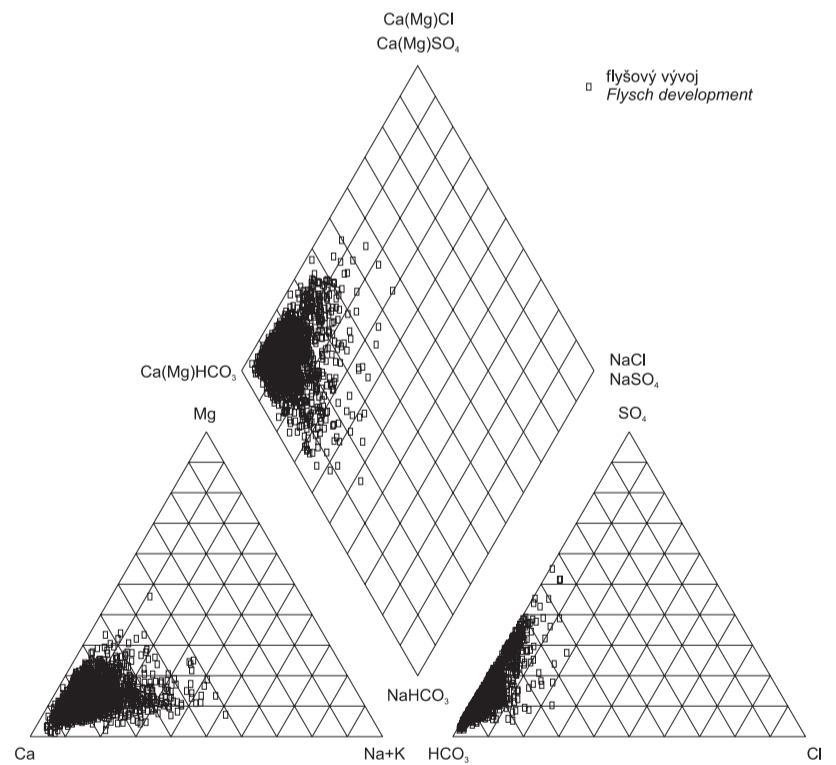
**PODZEMNÉ VODY MEZOZOIKA
GROUNDWATERS OF THE MESOZOIC**



**PODZEMNÉ VODY PALEOGÉNU - VONKAJŠÍ FLYŠ
GROUNDWATERS OF THE PALEOGENE - OUTER FLYSCH**



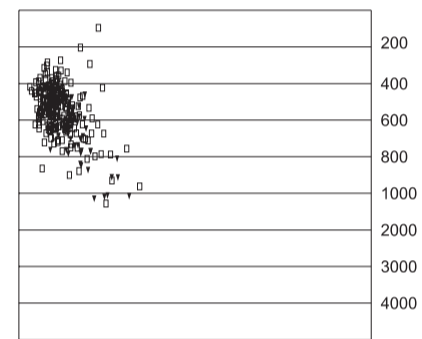
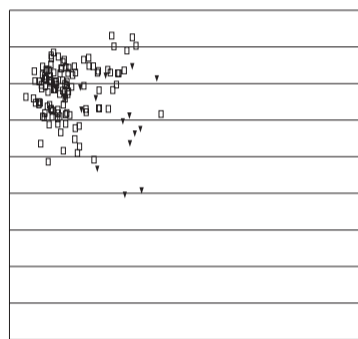
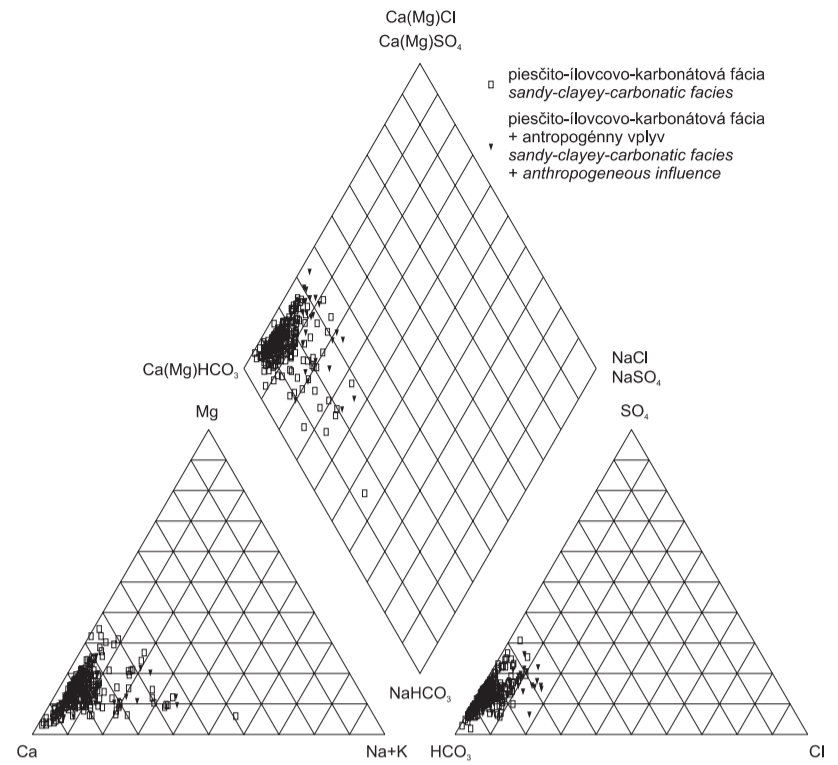
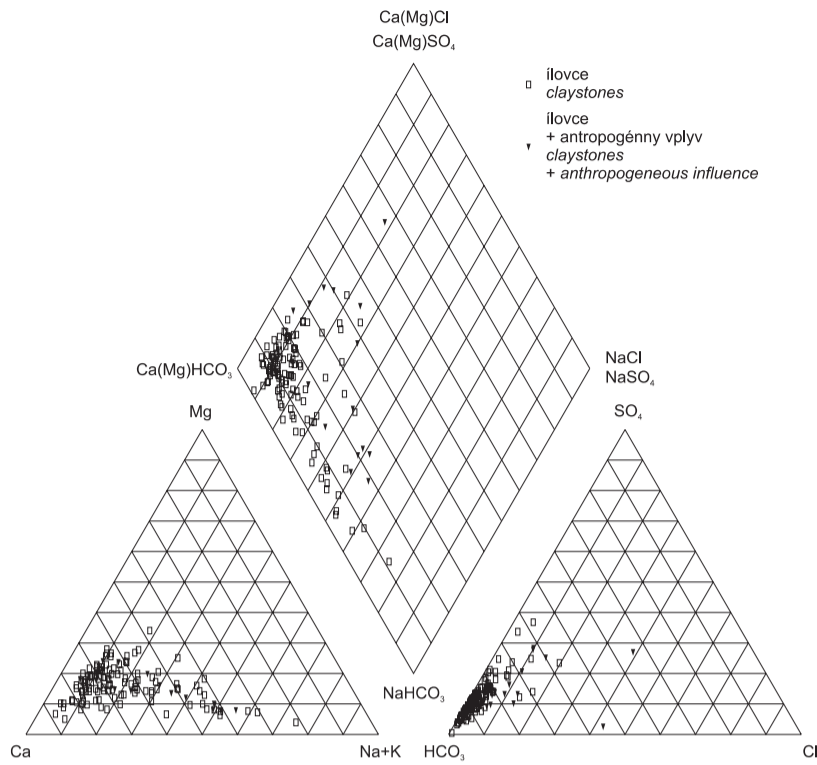
**PODZEMNÉ VODY PALEOGÉNU - VONKAJŠÍ FLYŠ
GROUNDWATERS OF THE PALEOGENE - OUTER FLYSCH**



PODZEMNÉ VODY PALEOGÉNU - VONKAJŠÍ FLYŠ
GROUNDWATERS OF THE PALEOGENE - OUTER FLYSCH

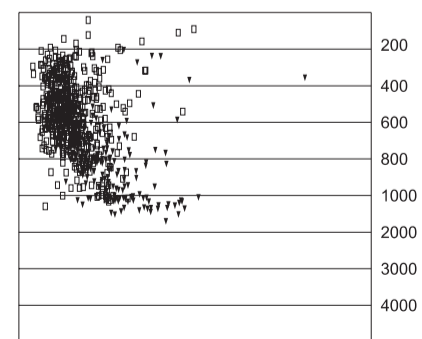
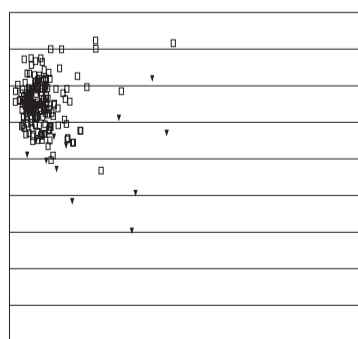
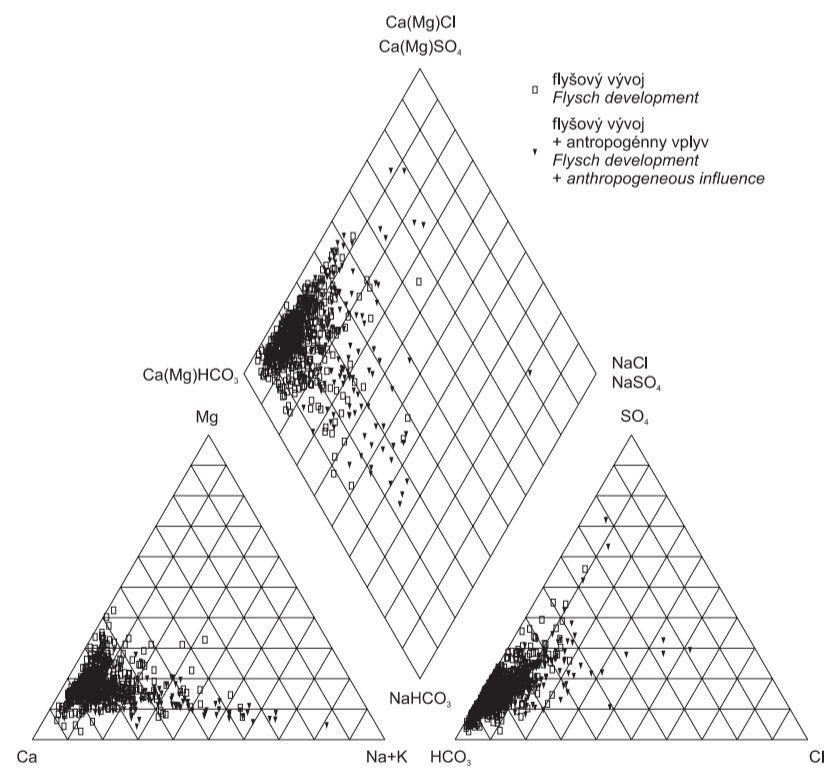
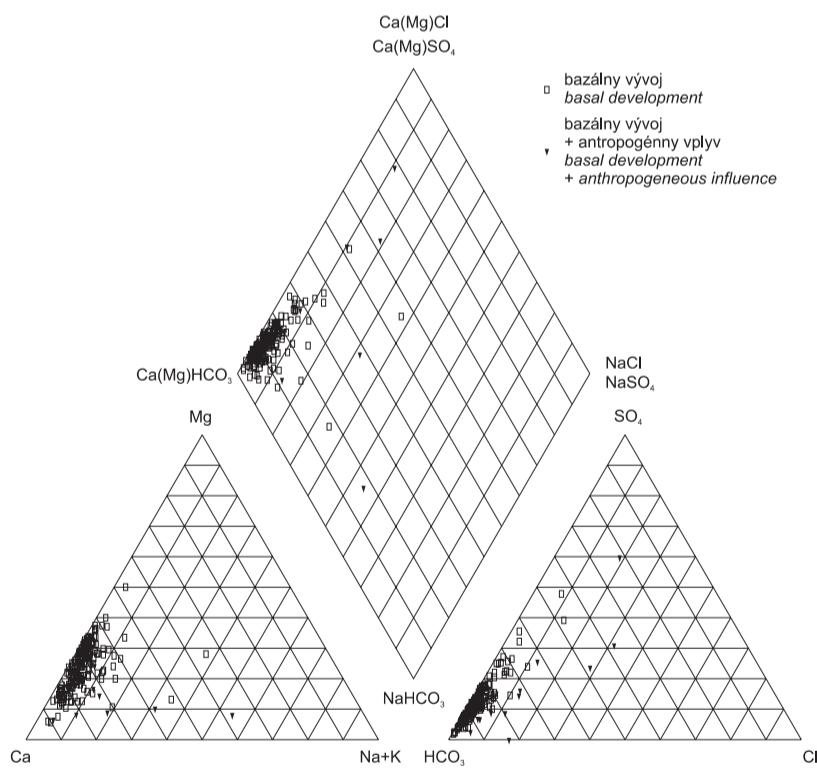
Obr. 12
 Fig. 12

PODZEMNÉ VODY MEZOZOIKA - BRADLOVÉ PÁSMO
GROUNDWATERS OF THE MESOZOIC - KLIPPEN BELT

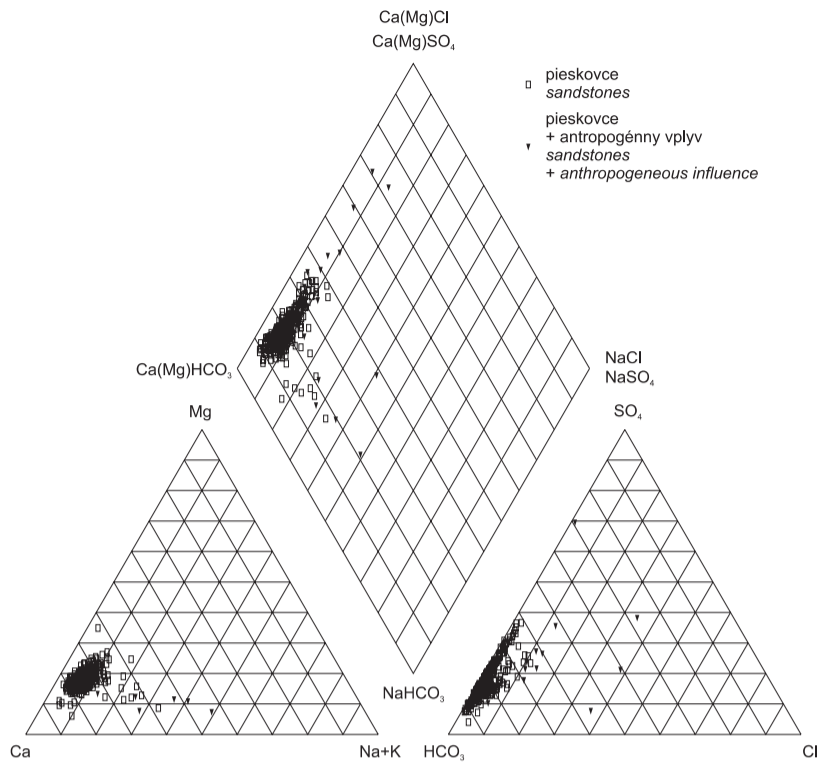


PODZEMNÉ VODY CENTRÁLNO-KARPATSKÉHO PALEOGÉNU
GROUNDWATERS OF THE INNER CARPATHIAN PALEOGENE

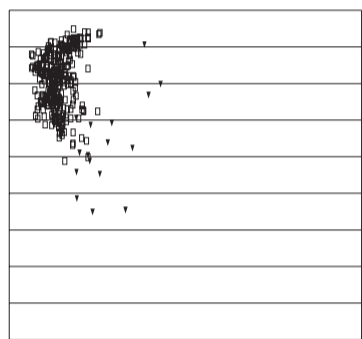
PODZEMNÉ VODY CENTRÁLNO-KARPATSKÉHO PALEOGÉNU
GROUNDWATERS OF THE INNER CARPATHIAN PALEOGENE



**PODZEMNÉ VODY CENTRÁLNO-KARPATSKÉHO PALEOGÉNU
GROUNDWATERS OF THE INNER CARPATHIAN PALEOGENE**



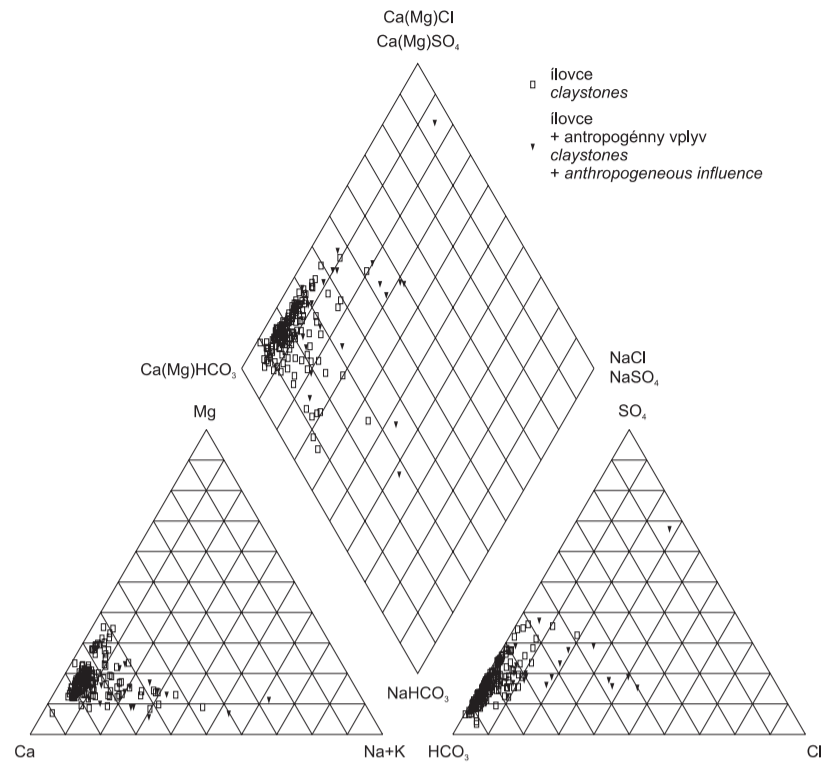
- pieskovce
sandstones
- ▴ pieskovce
+ antropogénny vplyv
sandstones
+ anthropogeneous influence



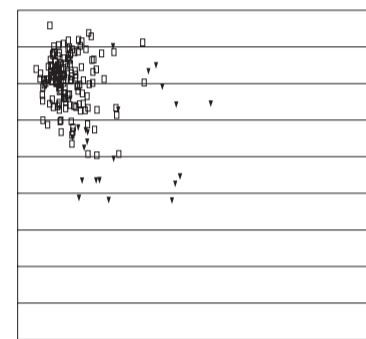
mineralizácia (mg.l⁻¹)
T. D. S. (mg.l⁻¹)

Obr. 13
Fig. 13

**PODZEMNÉ VODY CENTRÁLNO-KARPATSKÉHO PALEOGÉNU
GROUNDWATERS OF THE INNER CARPATHIAN PALEOGENE**

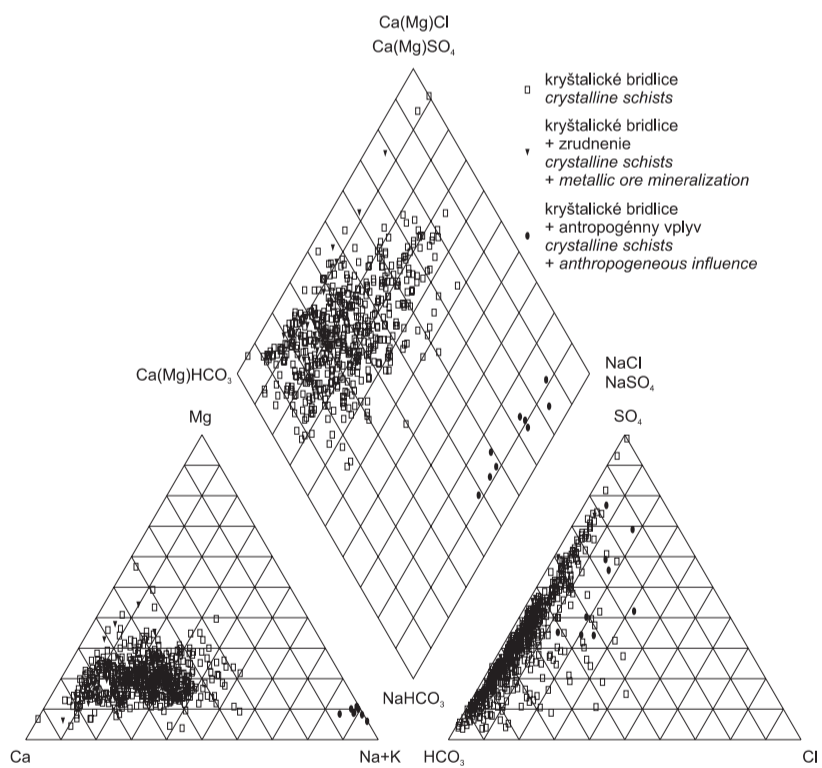


- ilovce
claystones
- ▴ ilovce
+ antropogénny vplyv
claystones
+ anthropogeneous influence

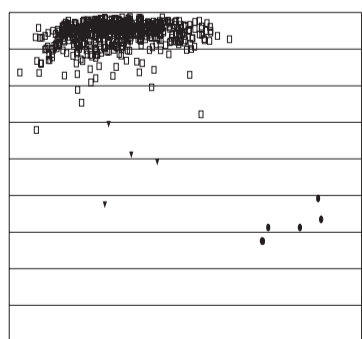


mineralizácia (mg.l⁻¹)
T. D. S. (mg.l⁻¹)

**PODZEMNÉ VODY KRYŠTALINIKA
GROUNDWATERS OF THE CRYSTALLINE UNIT**

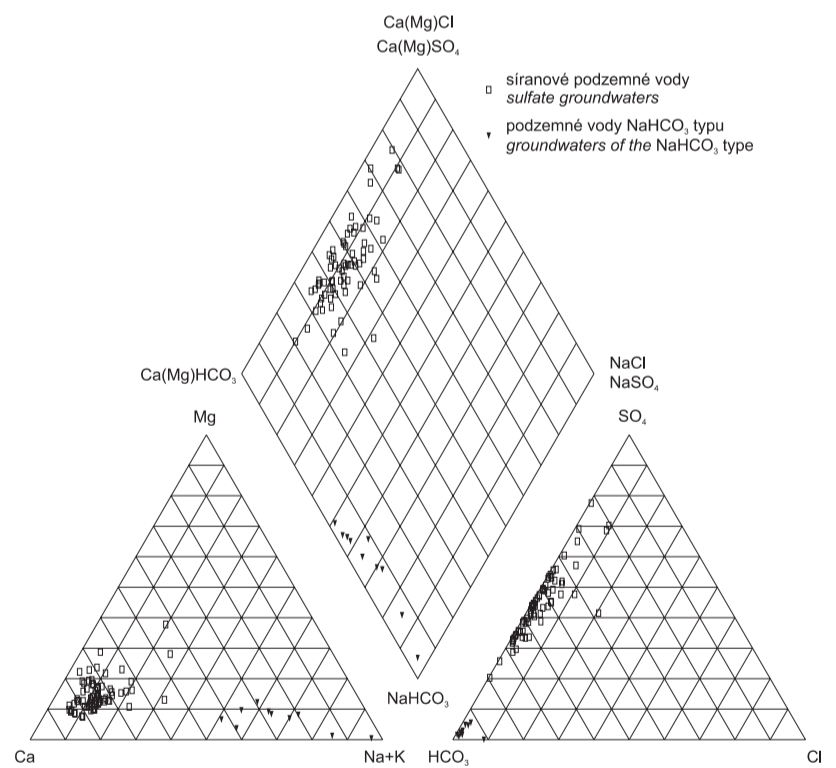


- kryštalické bridlice
crystalline schists
- ▴ kryštalické bridlice
+ zrudnenie
crystalline schists
+ metallic ore mineralization
- kryštalické bridlice
+ antropogénny vplyv
crystalline schists
+ anthropogeneous influence

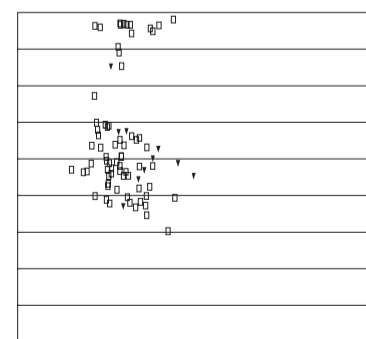


mineralizácia (mg.l⁻¹)
T. D. S. (mg.l⁻¹)

**PODZEMNÉ VODY PALEOGÉNU - VONKAJŠÍ FLYŠ
GROUNDWATERS OF THE PALEOGENE - OUTER FLYSCH**



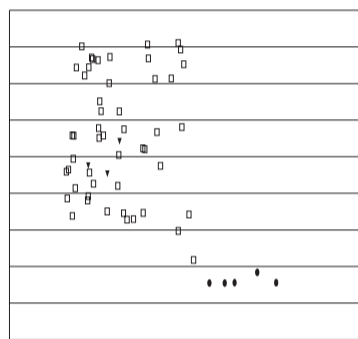
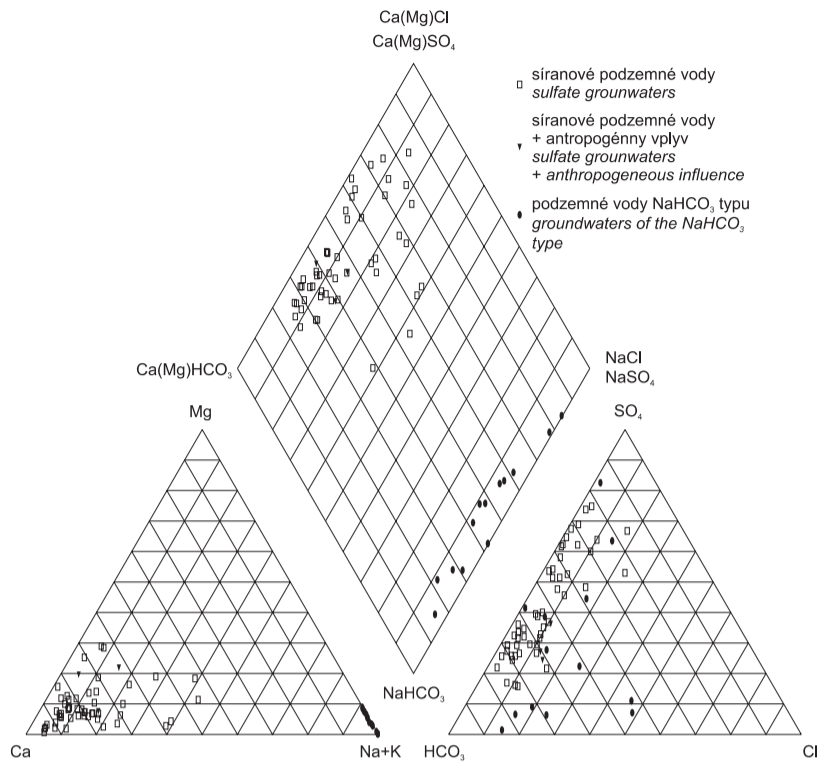
- síranové podzemné vody
sulfate groundwaters
- ▴ podzemné vody NaHCO₃ typu
groundwaters of the NaHCO₃ type



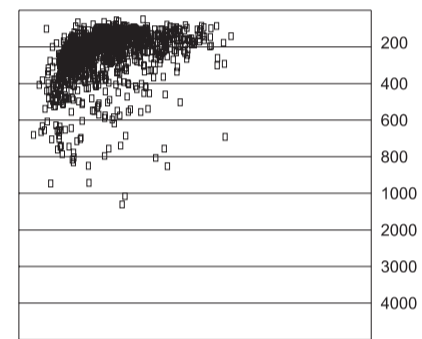
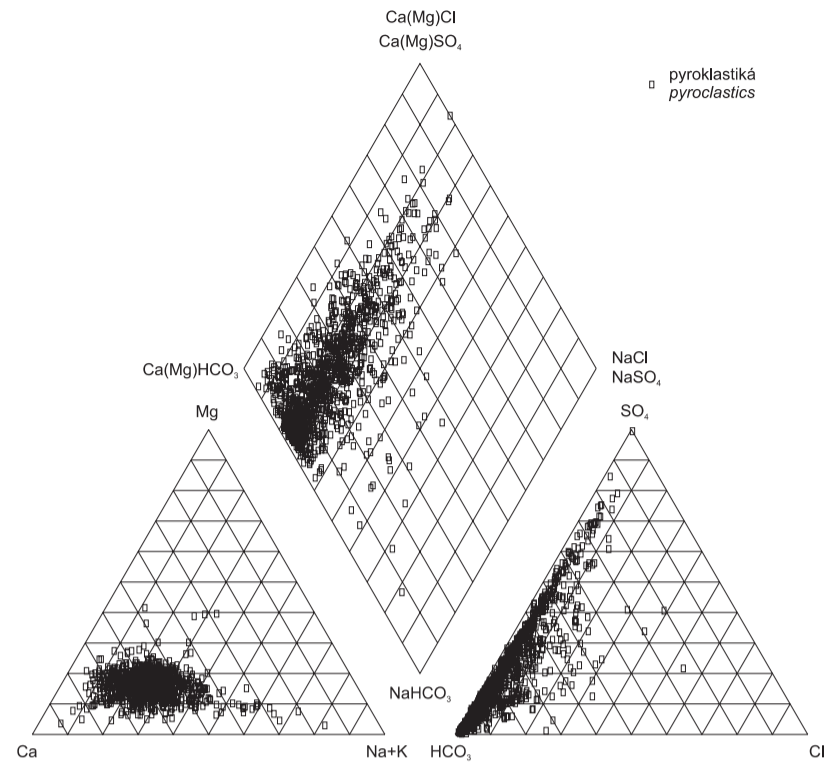
mineralizácia (mg.l⁻¹)
T. D. S. (mg.l⁻¹)

PODZEMNÉ VODY CENTRÁLNO-KARPATSKÉHO PALEOGÉNU
GROUNDWATERS OF THE INNER CARPATHIAN PALEOGENE

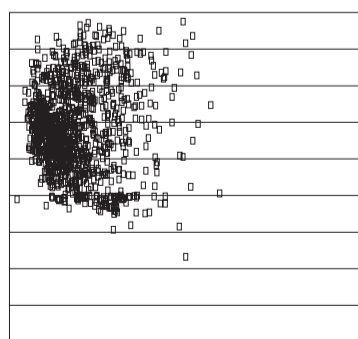
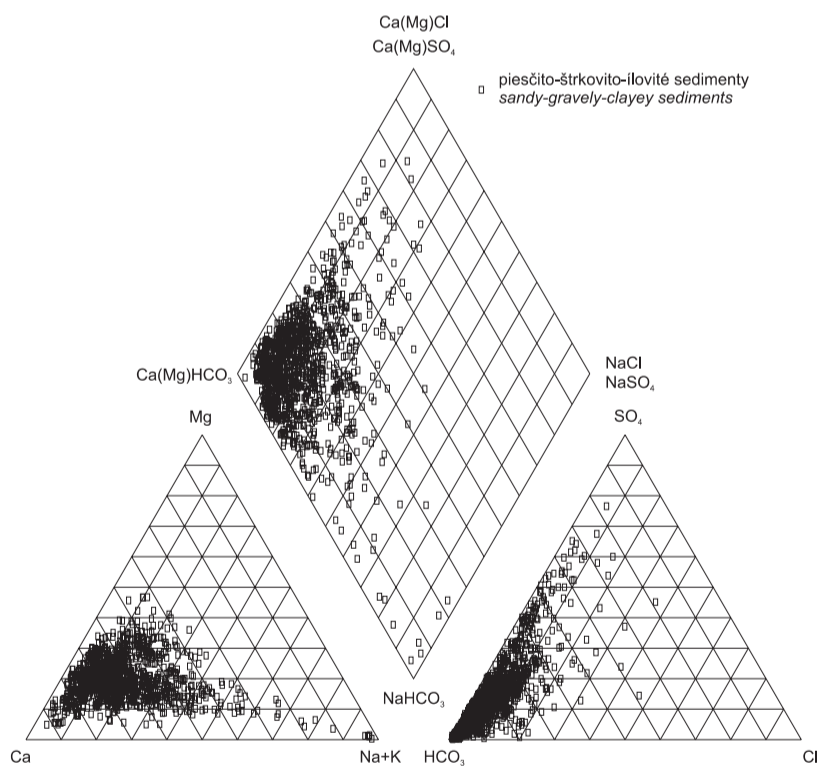
Obr. 14
 Fig. 14



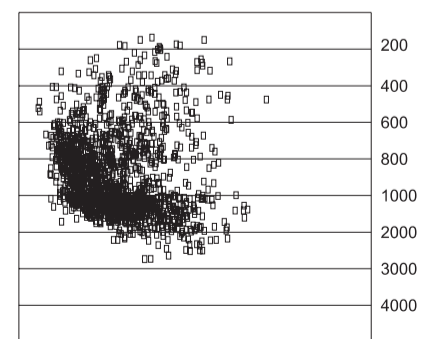
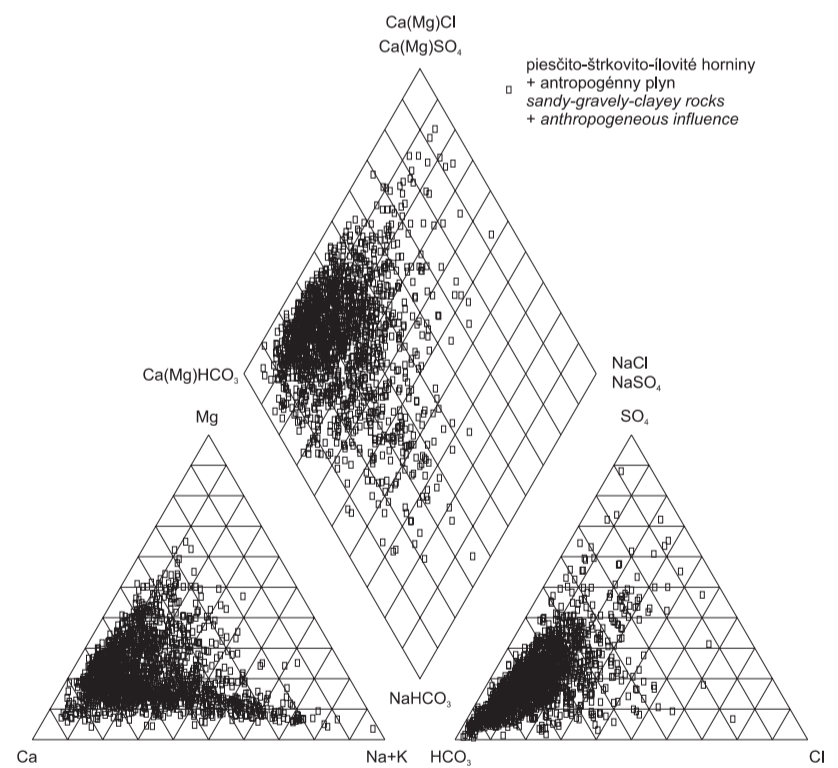
PODZEMNÉ VODY VULKANICKÉHO NEOGÉNU
GROUNDWATERS OF THE NEOGENE VOLCANICS



PODZEMNÉ VODY SEDIMENTÁRNEHO NEOGÉNU
GROUNDWATERS OF THE SEDIMENTARY NEOGENE

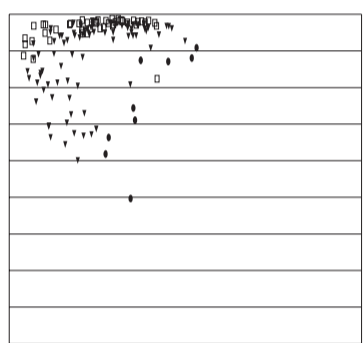
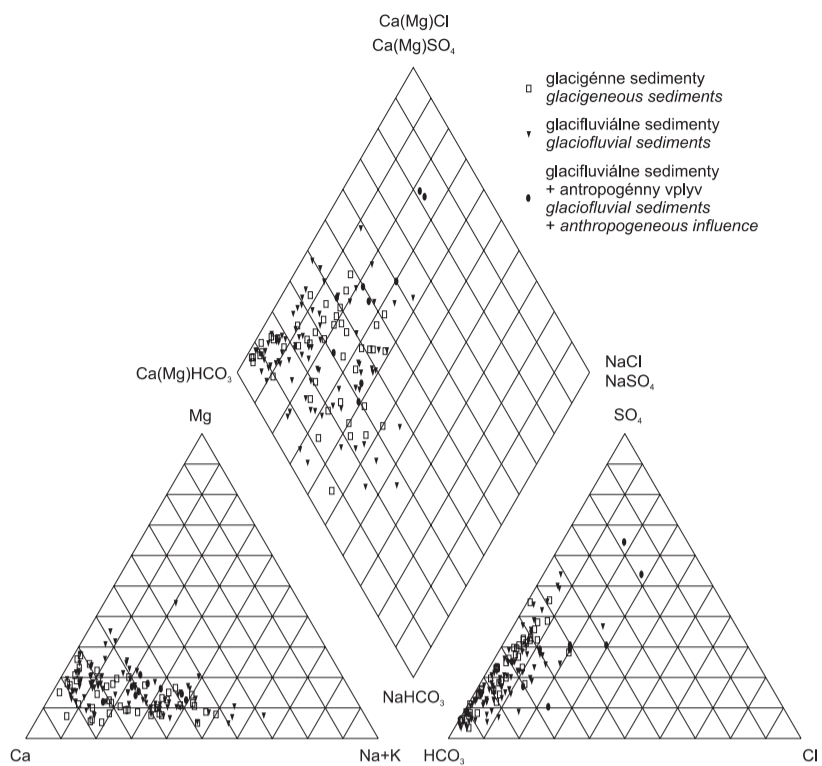


PODZEMNÉ VODY SEDIMENTÁRNEHO NEOGÉNU
GROUNDWATERS OF THE SEDIMENTARY NEOGENE



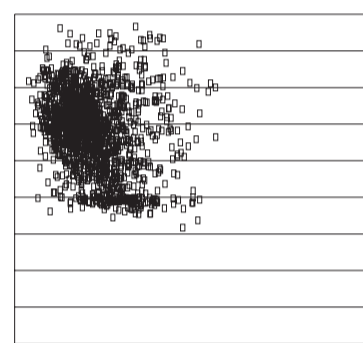
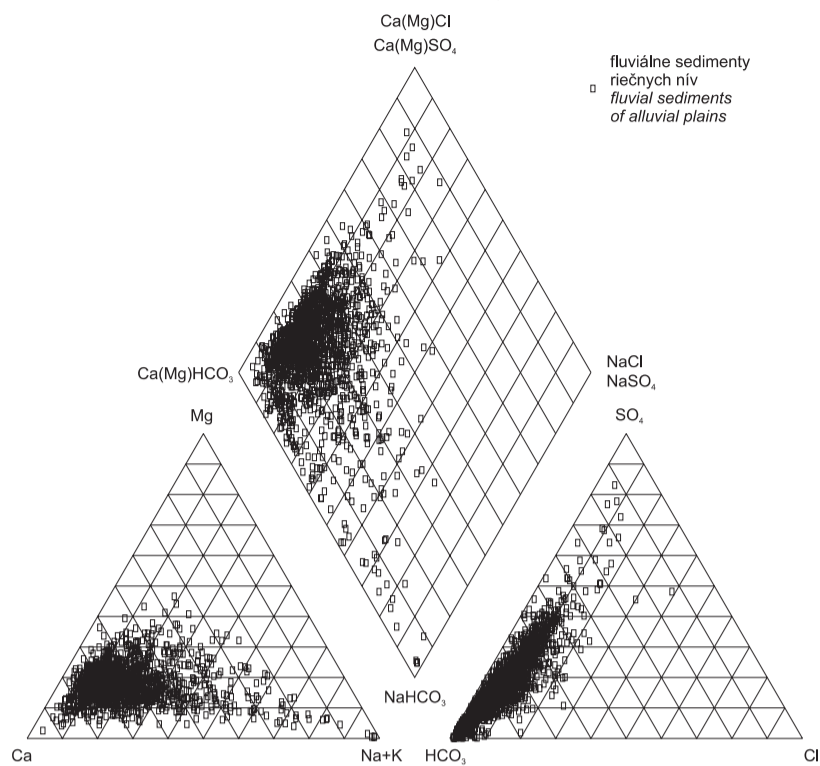
Obr. 15
Fig. 15

PODZEMNÉ VODY KVARTÉRU
GROUNDWATERS OF THE QUATERNARY



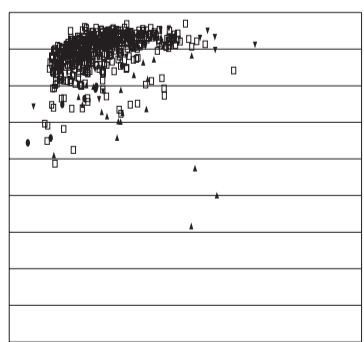
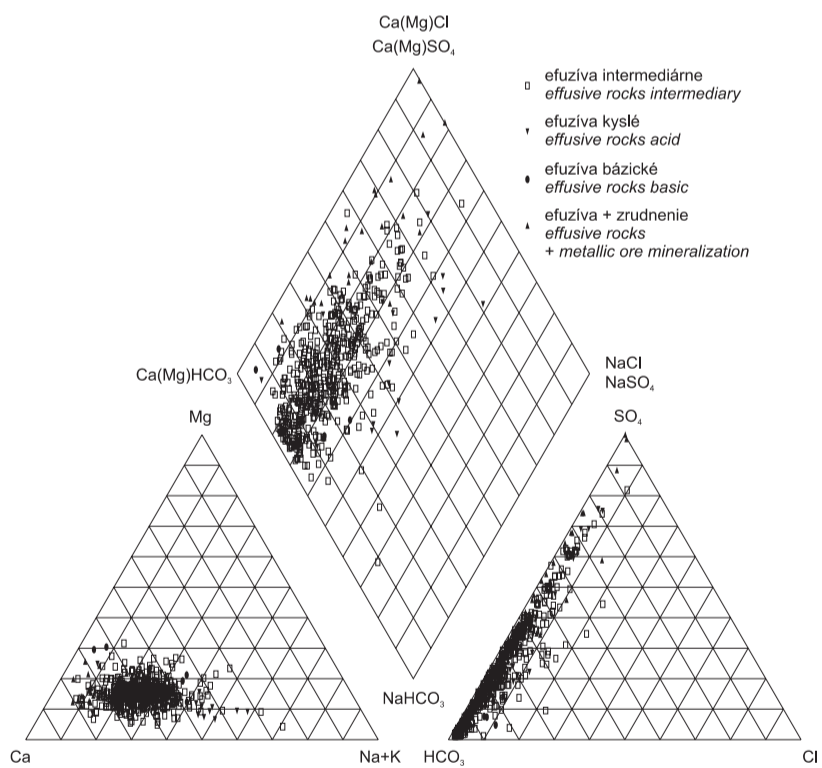
mineralizácia (mg.l⁻¹)
T. D. S. (mg.l⁻¹)

PODZEMNÉ VODY KVARTÉRU
GROUNDWATERS OF THE QUATERNARY



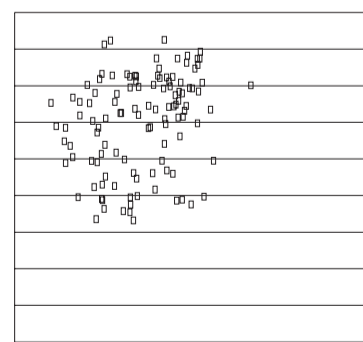
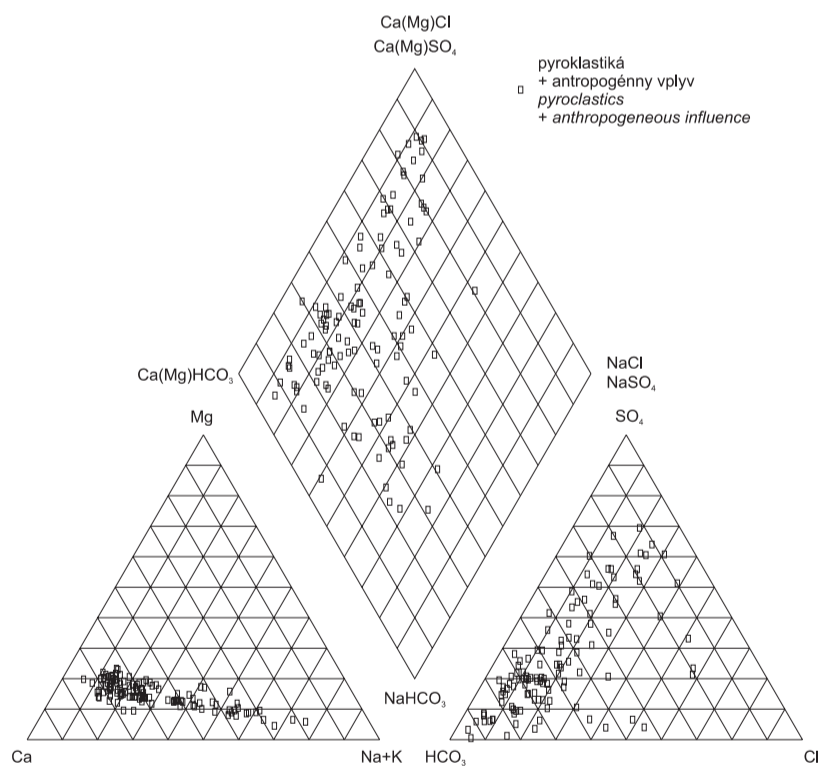
mineralizácia (mg.l⁻¹)
T. D. S. (mg.l⁻¹)

PODZEMNÉ VODY VULKANICKÉHO NEOGÉNU
GROUNDWATERS OF THE NEOGENE VOLCANICS



mineralizácia (mg.l⁻¹)
T. D. S. (mg.l⁻¹)

PODZEMNÉ VODY VULKANICKÉHO NEOGÉNU
GROUNDWATERS OF THE NEOGENE VOLCANICS



mineralizácia (mg.l⁻¹)
T. D. S. (mg.l⁻¹)

7. ZÁVER

Prvá časť *Geochemického atlasu Slovenska* sumarizuje výsledky hydrogeochemického mapovania územia Slovenska, dosiahnuté v rámci projektu ZP-547-008 *Výskum geologických faktorov životného prostredia* a jeho čiastkovej úlohy 02 *Geochemický atlas Slovenska*. Projekt bol realizovaný v rokoch 1991–1995. Dovedna sa odobralo a zahrnulo do spracovania 16 359 vzoriek podzemných vôd, čo predstavuje štatistickú hustotu jedna vzorka na 3 km². Kompilácia mapových podkladov a interpretačné práce prebiehali v súlade s metodickými postupmi akceptovanými v rámci Medzinárodného geologického korelačného programu (IGCP) č. 360 *Baseline Geochemical Mapping*. Získané výsledky majú aj medzinárodnú dimenziu, preto sú publikované v dvojjazyčnej slovensko-anglickej verzii.

Hlavným výsledkom práce sú mapy distribúcie hodnôt koncentrácie chemických prvkov, zložiek a parametrov (mineralizácia, pH, vodivosť, SiO₂, Na, K, Ca, Mg, Cl, SO₄, NO₃+NO₂+NH₄, PO₄, HCO₃, Sb, As, Ba, Cd, Cu, F, Al, Cr, Li, Mn, Pb, Hg, Se, Sr, Zn, Fe, rozp. O₂, ChSK_{Mn}, CO₂) v podzemných vodách prvého zvodneného horizontu z územia Slovenska v mierke 1:1 000 000. Po skončení všetkých analytických prác na projekte ZP-547-008 (t. j. okrem vôd, lesnej biomasy, hornín, rádioaktivity i riečnych sedimentov a pôd) budú osobitne spracované mapy geochemických anomálií vybraných ekologicky významných prvkov a zložiek v mierke 1:200 000.

Práca prináša aj ucelený pohľad na regionálne rozdiely v chemickom zložení podzemných vôd prvého zvodneného horizontu s detailizáciou poznatkov pre hlavné hydrogeologické celky územia Slovenska.

Všetky regionálne poznatky sa hodnotili aj z hľadiska primárnych a sekundárnych faktorov tvorby chemického zloženia podzemných vôd. Ukázalo sa, že na väčšine územia Slovenska je pôsobenie primárnych faktorov prekryté pôsobením antropogénnych faktorov. Priemyselné, poľnohospodárske a komunálne znečisťovanie podzemných vôd vytvorilo situáciu, keď predovšetkým v nížinných oblastiach a v medzihorských depresiách sa v povrchovej zóne vyskytujú plošné súvislé zóny kontaminovaných podzemných vôd s vysokými koncentraciami síranov, chloridov, dusičnanov, fosforečnanov, draslíka, niektorých kovov (najmä železa a mangánu), so zvýšenými hodnotami oxidovateľnosti, obsahu agresívneho CO₂ a pod. Všetky údaje sa budú musieť ešte podrobiť ekologickej analýze tak, aby sa zúžitkovali na prospech racionálneho a efektívneho riešenia problémov ochrany a tvorby životného prostredia Slovenskej republiky.

7. CONCLUSION

The submitted Atlas summarizes results of hydrogeochemical mapping of Slovakia's territory as part of the project ZP-547-008 *Research of Environmental Factors* and its partial task 02 *Geochemical Atlas of Slovakia*. The task was implemented in 1991–1995.

A total of 16 359 samples were collected and analysed, giving a statistical density of 1 sample per 3 km². The maps were compiled and interpreted in accordance with procedures accepted in the IGCP Project No. 360 *Baseline Geochemical Mapping*. The results achieved will be used internationally and therefore the Atlas is bilingual – Slovak – English.

The main part of the Atlas are maps showing distribution of chemical elements, components and parameters (T.D.S., pH, conductivity, SiO₂, Na, K, Ca, Mg, Cl, SO₄, NO₃+NO₂+NH₄, PO₄, HCO₃, Sb, As, Ba, Cd, Cu, F, Al, Cr, Li, Mn, Pb, Hg, Se, Sr, Zn, Fe, dissolved O₂, COD_{Mn}, aggr. CO₂) in groundwaters of the first aquifer in Slovakia's territory at scale 1:1 million. Following the completion of all analytical works in the Project ZP-547-008 (i.e. except for waters, forest biomass, rocks, radioactivity, fluvial sediments and soils), maps of geochemical anomalies of selected ecologically important elements and components will be compiled separately at scale 1:200 000.

The Atlas also gives an overall review of regional differences in groundwater chemistry of the first aquifer with detailed data on Slovakia's principal hydrogeological units.

All regional information is evaluated with respect to the importance of primary and secondary factors affecting groundwater chemistry. It has turned out that primary factors over most of Slovakia's territory are overshadowed by man-related factors. Industrial, agricultural and household pollution of groundwaters over the past decade has created continuous zones of near-surface groundwaters highly contaminated with sulphates, chlorides, nitrates, phosphates, potassium, some metals (notably iron and manganese), and with increased oxidability, aggressive CO₂, etc. particularly in lowlands and intermontane depressions. All these data will have to undergo an environmental analysis and be applied in rational and effective solution of Slovakia's ecological problems.

POĎAKOVANIE

Príprava a výber odberových bodov vzoriek vôd bola usmernená hlavne V. Dovinom a P. Malíkom. Odbery vzoriek vôd a terénne merania a stanovenia boli okrem autorov vykonané K. Lopašovským, J. Naštickým, M. Žitňanom, D. Višňovským, I. Pirmanom, J. Čelárom, V. Dobošom, O. Pospiechovou, J. Michalkom, J. Kordíkom, P. Malíkom, J. Girmanom a I. Slaninkom. Chemické analýzy vôd boli vykonané pod vedením V. Doboša hlavne E. Lukáčikovou, M. Chrenákovou, E. Mánovou a M. Záhom. Analytickú kontrolu všetkých laboratórnych prác vykonávali Z. Hladký, J. Lesný, D. Kanianský, I. Liška, K. Lopašovský, D. Kordík a M. Klinčeková. Databáza bola vytváraná a prevádzkovaná Z. Repčokovou, V. Cvečkovou, S. Kúšikovou, D. Višňovským a J. Girmanom. Matematicko-štatistické spracovanie a zostavenie máp a grafov bolo vykonané Z. Repčokovou, J. Kordíkom, I. Slaninkom a I. Zvarom. Ako konzultant za hydrogeológiu a autor kapitol klimatických, hydrogeologických a hydrogeochemických pomerov Slovenska bol V. Hanzel. Dovoľujeme si ďalej poďakovať recenzentovi T. Pačesovi za konštruktívnu kritiku. Za pochopenie a podporu, hlavne pri začatí prác, ďakujeme vtedajšiemu vedeniu Geologického ústavu Dionýza Štúra, hlavne T. Korábovi a J. Lexovi. Na záver si dovoľujeme ešte raz vysloviť poďakovanie všetkým kolegom a spolupracovníkom uvedeným menovite a taktiež aj všetkým, ktorých mená neuvádzame, ale ktorí prispeli pri vzniku a kompletizácii tejto práce.

ACKNOWLEDGEMENTS

The preparation and selection of water sampling sites were directed mainly by V. Dovina and P. Malík. Water samples were collected and field measurements and determinations were made by the authors as well as K. Lopašovský, J. Naštický, M. Žitňan, D. Višňovský, I. Pirman, J. Čelár, V. Doboš, O. Pospiechová, J. Michalko, J. Kordík, P. Malík, J. Girman and I. Slaninka. The chemical analyses of waters were performed primarily by E. Lukáčiková, M. Chrenáková, E. Mánová and M. Záhon under supervision of V. Doboš. Analytical checks of all laboratory works were carried out by Z. Hladký, J. Lesný, D. Kanianský, I. Liška, K. Lopašovský, D. Kordík and M. Klinčeková. The database was assembled and run by Z. Repčoková, V. Cvečková, S. Kúšiková, D. Višňovský and J. Girman. Mathematic-statistical processing was done, and maps and graphs were compiled by Z. Repčoková, J. Kordík, I. Slaninka and I. Zvara. V. Hanzel acted as a hydrogeology consultant and the author of chapters on Slovakia's climatic, hydrogeologic and hydrogeochemical characteristics. We wish to thank also to the reviewer T. Pačes for his constructive suggestions. We are also grateful to the then Dionýz Štúr Institute of Geology management, notably T. Koráb and J. Lexa. Finally, we would like to thank once again to all colleagues and fellow workers mentioned above as well as all those whose names are not mentioned here but still they contributed to the creation and completion of this publication.

LITERATÚRA / REFERENCES

- (1) ANONYMUS, 1993: *Guidelines for drinking – water quality*. Second edition. Vol. 1, Recommendation WHO, Geneva, p. 188.
- (2) BABIAKOVÁ, G. – BODIŠ, D. – CEROVSKÝ, M. – ZÁVODSKÝ, D., 1987: *Príspevok k možnostiam modelovania koncentrácie síranov v procese topenia a odtoku vody zo snehovej pokrývky a reprodukovanosti vstupných údajov*. Vodohospodársky časopis 35, 2, Bratislava, s. 138–151.
- (3) BABIAKOVÁ, G. – BODIŠ, D. – PALKOVIČ, A., 1990: *Seasonal description of quality and quantity of snowmelt by integrated model in mountannous region*. Hydrological Science Journal 35, N 4., p. 383–393.
- (4) BAJO, I., 1984: *Hydrogeologický prieskum Čerchovského pohoria a Nízkych Beskýd*. Manuskript, Geofond, Bratislava.
- (5) BIELY, A. – BEZÁK, V. – ELEČKO, M. – KALIČIAK, M. – KONEČNÝ, V. – LEXA, J. – MELLO, J. – NEMČOK, J. – POTFAJ, M. – VASS, D. – VOZÁR, J. – VOZÁROVÁ, A., 1995: *Geologická mapa Slovenskej republiky v mierke 1:500000*. GÚDŠ, Bratislava.
- (6) BODIŠ, D., 1987: *Geochemia geotermálnych vôd karbonátov mezozoika Západných Karpát*. Kand. dizert. práca, GÚDŠ, Bratislava.
- (7) BODIŠ, D. – BABIAKOVÁ, G. – RAPANT, S. – RONČÁK, P. – ZÁVODSKÝ, D., 1995: *Mapping Critical Load/ Exceedances: Natural Waters of Slovakia*. Slovak Geol. Mag. 1/95, GÚDŠ, Bratislava, p. 71–76.
- (8) BUJALKA, P. – LITVA, J. – POTYŠ, ZD., 1973: *Turčianska kotlina. Vyhľadávací hydrogeol. prieskum*. Manuskript, Geofond, Bratislava.
- (9) DARNLEY, A. G., 1990: *International geochemical mapping: a new global project*. Journal Geochem. Explor. 39, p. 1–13.
- (10) DARNLEY, A. G., 1994: *Global Geochemical Baselines: Recommendations for international geochemical mapping*. In: *Abstracts – 3rd International Symposium on Environmental Geochemistry*, 12–15 September, 1994, Kraków, Poland, p. 95–96.
- (11) DARNLEY, A. G. – BJORKLUND, A. – BOLVIKEN, B. – GUSTAVSSON, N. – KOVAL, P. V. – PLANT, J. A. – STEENFELT, A. – TAUCHID, M. – XIE XUEJING., 1995: *A Global Geochemical Database for environmental and resource management*. Earth Sciences 19, UNESCO Publishing.
- (12) DOJLIDO, J. R. – BEST, G. A., 1993: *Chemistry of Water and Water Pollution*. Ellis Horwood, p. 363.
- (13) DOVINA, V. – RAPANT, S., 1985: *Fundamental hydrogeological characterization of the Inner Carpatian Paleogene of the Oravská vrchovina, Skorušinské vrchy Mts. and adjacent part of the Subtatric Depression*. Proceeding report of the XIIIth Congres of KBGA, Krakow, p. 412–420.
- (14) DOVINA, V., 1985: *Characterization of ground water run-off from the crystalline complex of the West Carpatians*. Proceeding report of the XIIIth Congres of KBGA, Krakow, p. 405–411.
- (15) FERGUSSON, J. E., 1990: *The Heavy Elements: Chemistry, Environmental Impact and Health Effect*. Pergamon Press, p. 614.
- (16) FETTER, C. W., 1993: *Contaminant Hydrogeology*. MacMillan Publish. Company, p. 458.
- (17) FORSTNER, U. – WITTMANN, G. T. W., 1979: *Metal Polution in the Aquatic Environment*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, p. 486.
- (18) FRANKO, O. – BODIŠ, D., 1989: *Paleohydrogeology of Mineral Waters of the Inner West Carpatians*. Záp. Karpaty, Sér. Hydrogeol. a Inž. geol. 8, Bratislava, p. 145–163.
- (19) FRANKOVIČ, J. – GAZDA, S. – SZABOVÁ, A. – VRÁBLOVÁ, M., 1975: *Branisko – vyhľadávací hydrogeologický prieskum*, Manuskript, Geofond, Bratislava.
- (20) GAZDA, S., 1971: *Modifikácia Palmerovho klasifikačného systému*. Hydrogeologická ročenka 1970–1971, Bratislava, s. 122–126.
- (21) GAZDA, S., 1974: *Chemizmus podzemných vôd Západných Karpát a jeho genetická klasifikácia*. In: *materiály z III. celoslovenskej geologickej konferencie, II. časť*, SGÚ Bratislava, s. 43–50.
- (22) HANZEL, V., 1974: *Podzemné vody Chočského priekrovu a série Veľkého Boku na sv. Svahoch Nízkych Tatier*. Záp. Karpaty, Sér. Hydrog. a inž. geol., 1, GÚDŠ, Bratislava, s. 7–64.
- (23) HANZEL, V. – GAZDA, S. – VAŠKOVSKÝ, I., 1984: *Hydrogeológia južnej časti Vysokých Tatier a ich predpolia*. Záp. Karpaty, Séria Hydrog. a inž. geol. 5, GÚDŠ, Bratislava, s. 1–208.
- (24) HANZEL, V. – KULLMAN, E. – DOVINA, V. – FRANKO, O. – ŠKVARKA, L. – VRANA, K., 1984: *Podzemné vody Slovenska a prognózy ich využitia*. Manuskript, GÚDŠ, Bratislava.
- (25) HANZEL, V. – VRANA, K. – KULLMAN, E., 1989: *Groundwater resources in Slovakia (Czechoslovakia)*. Záp. Karpaty, Séria Hydrogeol. a inž. geol., 8, GÚDŠ Bratislava, p. 7–24.
- (26) HANZEL, V. – VRANA, K., 1990: *Hydrogeologický výskum Slovenska a jeho prínos k rozvoju zdrojov obyčajných podzemných vôd*. In: *Konferencie – Sympóziá – Semináre*, Zborník GÚDŠ Bratislava, s. 81–102.
- (27) HEM, J. D., 1986: *Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water*. USGS Water – Supply Paper 2254, p. 236.
- (28) HORECKÁ, V. – VALOVIČ, Š., 1991: *Atmosférické zrážky*. In: *Zborník prác SHMÚ*, zväzok 33/I, Alfa Bratislava, s. 107–118.
- (29) IGBP, 1989: *The International Geosphere – Biosphere Programme; a study of global change (IGBP)*. A report from the first meeting of the Scientific Advisory Council for the IGBP. Report 7.1 IGBP Secretariat, Stockholm, p. 135.
- (30) KULLMAN, E., 1961: *Vápencovo-dolomitické komplexy a ich vzťah k podzemným vodám*. Geol. práce, Správy 22, GÚDŠ, Bratislava, s. 189–198.
- (31) KULLMAN, E., 1964: *Krasové vody Slovenska a ich hydrogeologický prieskum*. Geolog. práce, Správy 32, GÚDŠ, Bratislava, s. 9–28.
- (32) KULLMAN, E., 1977: *Hydrogeologické a hydrodynamické hodnotenie podzemných vôd v puklinovom a puklinovo-krasovom prostredí*. Geolog. práce, Spr. 67, GÚDŠ, Bratislava, s. 181–210.
- (33) KULLMAN, E. – GAZDA, S., 1979: *Základný hydrogeologický výskum spojený so zostavením hydrogeologických máp 1:200000*. Manuskript, GÚDŠ, Bratislava.
- (34) KULLMAN, E. – KULLMANOVÁ, A. – RAPANT, S., 1985: *Zhodnotenie hydrogeologických pomerov mezozoika Slovenského Raja*. Manuskript, GÚDŠ, Bratislava.
- (35) LAHERMO, P. – ILMASTI, M. – JUNTUNEN, R. – TAKA, M., 1990: *The Geochemical Atlas of Finland, Part I, The Hydrogeochemical mapping of Finnish Groundwater*. Geological Survey of Finland, Espoo, p. 66.
- (36) LEEDEN, VAN DER, F. – TODD, D. K., 1990: *The Water Encyclopedia*. Second edition, Lewis Publister, p. 808.
- (37) MAZÚR, E. – LUKNIŠ, 1980: *Regionálne geomorfologické členenie*. SAV, Bratislava.
- (38) MOORE, J. W. – RAMAMOORTHY, S., 1984: *Heavy Metals in Natural Waters. Applied Monitoring and Impact Assessment*. Springer – Verlang, p. 268.

- (39) MOORE, J. W., 1990: *Inorganic Contaminants of Surface Water. Research and Monitoring Priorities*, Springer – Verlag, p. 334.
- (40) OLEJKO, Š. – PRAVDOVÁ, L. – SOLOTRUKOVÁ, O. – KVÁLOVÁ, M. – KUNÍKOVÁ, M. – MADARASOVÁ, D., 1991: *Mapy kvalitatívnych a technologických vlastností podzemných a povrchových vôd Slovenskej republiky*. VÚVH, Bratislava.
- (41) PETROVIČ, Š. – ŠOLTÝS, J., 1991: *Teplota vzduchu*. In: *Zborník prác SHMÚ, zväzok 33/I*, Alfa Bratislava, s. 45–64.
- (42) PITTEK, P., 1990: *Hydrochemie*. SNTL, Praha, s. 565.
- (43) PLANT, J. A. – KLAVER, G. – LOCUTURA, J. – SALMINEN, R. – VRANA, K., 1995: *FORUM of European Geological Surveys (FOREGS) Geochemistry Task Group, Interim Report, Technical report WP /95/14/R, Applied Geochemistry Series*, British Geological Survey, Keyworth, Nottingham.
- (44) PORUBSKÝ, A. – GAZDA, S. – KNEŽEK, M. – REPKA, T., 1971: *Veľký Žitný ostrov – regionálny hydrogeochemický prieskum*. Manuskript, Geofond, Bratislava.
- (45) RAPANT, S. – VRANA, K., 1985: *Hydrogeochemická mapa západnej časti Nízkych Tatier*. Manuskript, GÚDŠ, Bratislava.
- (46) RAPANT, S. – PLANDEROVÁ, E. – BODIŠ, D., 1986: *Aplikácia palinológie v hydrogeochémii*, Mineralia Slovaca, 18, 1 s. 78–88.
- (47) RAPANT, S., 1994: *Geochémia prírodných vôd kryštalinika Nízkych Tatier, Záp. Karpaty, Sér. Hydrolog. a inž. geol. 10*, GÚDŠ, Bratislava, s. 177–219.
- (48) Rapant, S. – Bodiš, D., 1995: *Chemical Time Bombs – Proposed Method for the Map Presentation*, Slovak geol. mag. 1/95 GÚDŠ, Bratislava, p. 65–69.
- (49) Rapant, S. – Bodiš, D., 1995: *Metodika vôd zostavovania hydrogeochemických máp v mierke 1 : 50000*. Manuskript, GÚDŠ, Bratislava.
- (50) STN 75 7111 *Pitná voda*, 1991.
- (51) ŠALAGA, I. – HORNUNG, T., 1974: *Rajecká kotlina a paleogén prilahlých oblastí. Vyhľadávací hydrogeol. prieskum. Záver. správa*. Manuskript, Geofond, Bratislava.
- (52) ŠKVARKA, L., 1974: *Zvodnené zlomové línie Slovenska. Záp. Karpaty, Sér. Hydrogeol. a inž. geol. I.*, GÚDŠ, Bratislava, s. 115–172.
- (53) TOMLAIN, J., 1991: *Výpar z povrchu pôdy a rastlín*. In: *Zborník prác SHMÚ, zväzok 33/I*, Alfa Bratislava, s. 163–172.
- (54) VAN DER LEEDEN, F. – TROISE, F. L. – TODD, D. K., 1990: *The Water Encyclopedia*. Second Edition, Lewis Publishers, INC., Michigan, p. 808.
- (55) VRANA, K. – GAZDA, S., 1983: *Orientačné stanovenie intenzity chemickej denudácie v oblasti kryštalinika Malých Karpát*. Mineralia Slov. 15,2, Bratislava, s. 169–174.
- (56) VRANA, K. – BODIŠ, D., 1985: *Geochemický výskum podzemných vôd Polany a Javoria*. Manuskript, GÚDŠ, Bratislava.
- (57) VRANA, K. – BODIŠ, D. – LOPAŠOVSKÝ, K. – RAPANT, S., 1989: *Regionálno-hydrogeochemické zhodnotenie kvality snehovej pokrývky na území Slovenska. Záp. Karpaty, Hydrogeológia a inž. geol. 7*, GÚDŠ, Bratislava, s. 87–128.
- (58) VRANA, K. – BODIŠ, D., 1989: *Hydrogeochemický výskum a jeho aplikácie pri ochrane životného prostredia*. In: *Geochémia geologických procesov a životného prostredia, II. celoštátna geochemická konferencia, Konferencie – Sympóziá – Semináre*, GÚDŠ, Bratislava, s. 173–179.
- (59) VRANA, K. – BODIŠ, D. – LOPAŠOVSKÝ, K. – BACHOREC, A. – DOVINA, V., 1989: *Hmotné geochemické bilancie v modelových povodiach z oblasti Západných Karpát*. Manuskript, GÚDŠ, Bratislava.
- (60) VRANA, K., 1991: *Výskum geologických faktorov životného prostredia. Vedecko-technický projekt*. Manuskript, GÚDŠ, Bratislava.
- (61) WHO, 1993: *Guidelines for drinking water quality. Volume 1, Recommendations*, Geneva, p. 188.
- (62) ZAKOVIČ, M., 1975: *Hydrogeologické pomery paleogénu Levočských vrchov. Záp. Karpaty, Sér. Hydrogeol. a inž. geol. GÚDŠ*, Bratislava, s. 231–272.
- (63) ZAKOVIČ, M., 1980: *La caractéristique de la perméabilité des sédiments Paléogène de la Slovaquie. Záp. Karpaty Ser. Hydrogeolog. inž.geol. GÚDŠ*, Bratislava, p. 143–173.