

Geologická služba Slovenskej republiky
Geological Survey of Slovak Republic
1999



MINISTERSTVO ŽIVOTNÉHO PROSTREDIA SLOVENSKEJ REPUBLIKY
MINISTRY OF THE ENVIRONMENT OF THE SLOVAK REPUBLIC

GEOLOGICKÁ SLUŽBA SLOVENSKEJ REPUBLIKY
GEOLOGICAL SURVEY OF SLOVAK REPUBLIC

GEOCHEMICKÝ ATLAS SLOVENSKEJ REPUBLIKY
Časť VI: Riečne sedimenty

GEOCHEMICAL ATLAS OF THE SLOVAK REPUBLIC
Part VI: Stream sediments

1 : 1 000 000

D. Bodiš - S. Rapant

Bratislava 1999

GEOCHEMICKÝ ATLAS SLOVENSKEJ REPUBLIKY

Časť VI: Riečne sedimenty

GEOCHEMICAL ATLAS OF THE SLOVAK REPUBLIC

Part VI: Stream sediments

Editori / Editors

D. Bodiš - S. Rapant

Autori / Authors

**D. Bodiš, S. Rapant, M. Khun, A. Klukanová, J. Lexa,
D. Mackových, K. Marsina, S. Pramuka, J. Vozár**

Recenzent / Reviewer

T. Pačes

Vydalo / Issued by

**©Ministerstvo životného prostredia Slovenskej republiky
Ministry of the Environment of the Slovak Republic**

Vypracoval / Compiled by

**Geologická služba Slovenskej republiky
Geological Survey of Slovak Republic**

DTP a tlač / DTP and print by

TYPOCON, s. r. o., Bratislava 1999

ISBN 80-88833-18-3

V súčasnosti už zrejme niet pochybnosti o tom, že objektívne informácie o životnom prostredí krajiny nemôžu byť skutočne objektívne bez informácií o stave a stupni znečistenia geologickej zložky životného prostredia. Kontaminácia vôd, pôd, sedimentov, porušenie stability krajiny, ekologický odtok, hodnoty prírodnej rádioaktivity a podobne sú údaje, bez ktorých nie je možné zabezpečiť koncepciu trvalo udržateľného rozvoja životného prostredia. Nezastupiteľnú úlohu pri riešení problémov tvorby a ochrany životného prostredia má geológia. Jej miesto je podmienené skutočnosťou, že prírodné prostredie ako subsystém životného prostredia je rozhodujúcou mierou determinované geologickou stavbou, ktorá tvorí hmotnú podstatu a následne determinuje ostatné subsystémy životného prostredia. Rozsiahla priemyselná činnosť, extenzívne poľnohospodárstvo, ťažba surovín, doprava, ako aj rozličné cezhraničné vplyvy spôsobili v posledných desaťročiach v Slovenskej republike značné škody na životnom prostredí. Napriek poznaniu mnohých negatívnych vplyvov na životné prostredie objektívne údaje o charaktere a intenzite kontaminácie jeho jednotlivých zložiek neboli vždy objektívne. Pretože záujem o možný negatívny dosah kontaminujúcich látok na prírodné prostredie, biotu a na zdravie človeka vôbec narastal, a to nielen na národnej úrovni, ale aj v medzinárodnom kontexte, bolo nevyhnutné vyjadriť sa aj na poli geológie k súčasnému stavu životného prostredia. Bolo 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 súbornej podobe. Z týchto dôvodov Ministerstvo životného prostredia Slovenskej republiky prostredníctvom Sekcie geológie a prírodných zdrojov od začiatku 90. rokov odsúhlasilo rozsiahly environmentálno-geologický program *Výskum geologických faktorov životného prostredia*, v rámci ktorého Geologická služba Slovenskej republiky spolu s ďalšími prírodovedne zameranými inštitúciami realizovala projekt Geochemický atlas Slovenskej republiky. V rámci jednotlivých dielov Geochemického atlasu sa uskutočnilo národné geochemické mapovanie s cieľom zhodnotiť distribúciu prírodne a taktiež antropogénne podmieneného obsahu chemických prvkov v hlavných zložkách životného prostredia – v horninách, pôdach, riečnych sedimentoch, podzemných vodách, lesnej biomase – a zároveň regionálne charakterizovať prírodnú rádioaktivitu na území Slovenskej republiky. Predkladané dielo zamerané na riečne sedimenty je poslednou časťou súbornej edície *Geochemické atlasy Slovenska*, ktorú vydáva Ministerstvo životného prostredia Slovenskej republiky. Doteraz vydané časti edície sú zamerané na podzemnú vodu, lesnú biomasu, pôdu, rádioaktivitu územia Slovenska a chemické zloženie hlavných horninových typov z celého územia Slovenskej republiky. Súborným dielom *Geochemický atlas Slovenskej republiky* poskytuje slovenská geológia nevyhnutné podklady na objektívne hodnotenie kvalitatívnych parametrov životného prostredia územia štátu, a tým aj východiská racionálneho rozhodovania v oblasti environmentálnej stratégie a ekologickej politiky Slovenskej republiky. Predkladaným dielom, završujúcim edíciu Geochemické atlasy Slovenskej republiky, Geologická služba Slovenskej republiky a slovenská geológia vôbec vytvorila základný odborný predpoklad na objektívne zapojenie geológie do komplexných environmentálnych projektov na sledovanie a hodnotenie geochemických a biogeochemických cyklov chemických prvkov v životnom prostredí s finálnym cieľom pomôcť zlepšiť životné prostredie a kvalitu života obyvateľstva Slovenskej republiky. Rozsahom a dosiahnutou úrovňou geochemické mapovanie Slovenska v národných mierkach možno považovať za najucelenejšie nielen v rámci Európy, ale aj v rámci sveta. Tým sa umožnilo plné zapojenie Slovenskej republiky do nadnárodných programov geochemického mapovania a poznávania environmentálno-geologických osobitostí Európy a Zeme. Záverom chcem poďakovať Geologickej službe Slovenskej republiky a všetkým kooperujúcim organizáciám za kvalitnú a vysoko odborne vykonanú prácu nielen v tomto záverečnom atlase, ale aj vo všetkých doteraz publikovaných častiach edície Geochemického atlasu Slovenskej republiky.

It is now generally agreed that an objective information on the environment undoubtedly cannot be truly objective, if it lacks information on the state and degree of the contamination of the geological component of the environment. Water, soil and sediment contamination, disrupted landscape stability, ecological runoff, natural radioactivity values, etc. are crucial data for a conception of a permanently sustainable development of the environment. An irreplaceable role in the solution of the problems of environment formation and protection is played by geology. Its role results from the fact that the natural environment as a subsystem of the environment is decisively determined by the geological structure which accounts for the bulk of the material and hence determines the other subsystems of the environment.

Over the past decades, extensive industrial activities, extensive agriculture, mining, transport as well as various cross-border effects have caused considerable environmental damage in Slovakia. Although many adverse environmental effects were known, not all data on the character and intensity of the contamination of the respective constituents of the environment were objective. The ever-increasing interest in possible adverse impacts of contaminants on the natural environment, biota and human health, on both national and international scale, highlighted the need to study the current state of the environment from a geological point of view. It was also necessary to investigate the most pressing problems of environmental protection and formation through an integrated geological project, to use both new and earlier data on the state of the geological environment and to publish the results of these efforts in a comprehensive form. For these reasons, in the early 1990s, the Slovak Environment Ministry's Section of Geology and Natural Resources approved the extensive environmental-geological project *Research of Environmental Geofactors* as part of which the Slovak Geological Survey in association with other natural-science institutions carried out the project Geochemical Atlas of the Slovak Republic. The compilation of the respective parts of the Geochemical Atlas entailed nationwide geochemical mapping aimed at the distribution of natural and man-made contents of chemical elements in the main components of the environment - rocks, stream sediments, ground waters, forest biomass - and at the same time to regionally characterize natural radioactivity in Slovak territory.

The submitted work dealing with stream sediments is the last part of the series of the *Geochemical atlases of Slovakia* published by the Slovak Environment Ministry. The parts published so far deal with ground water, forest biomass, soil, radioactivity in Slovak territory and the chemical composition of the main lithologies from across Slovakia. The comprehensive series Geochemical atlas of the Slovak Republic is an indispensable basis for an objective evaluation of the qualitative environmental parameters in Slovakia which in turn are needed for rational decision-making in the area of environmental strategy and ecological policy of the Slovak Republic. Through the submitted work, the last of the series of the Geochemical atlases of the Slovak Republic, the Slovak Geological Survey and the Slovak geology as a whole have created a basic expert precondition to an objective involvement of geology in complex environmental projects aimed at the monitoring and evaluation of geochemical and biogeochemical cycles of chemical elements in the environment whose ultimate goal is to contribute to the improvement of the environment and the quality of life of the Slovak people. Given its extent and standard, the geochemical mapping in Slovakia is the most integrated nationwide geochemical mapping not only in Europe, but also in the whole world. This has allowed Slovakia to take part in multinational geochemical mapping projects and studies of environmental-geological special features of Europe and Earth. Finally, I wish to thank the Slovak Geological Survey and all cooperating organizations for their high-quality and highly professional work not only in compiling this atlas, but also all other parts of the series of Geochemical atlases of the Slovak Republic.



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

OBSAH

PREDSLOV 10

1. ÚVOD 11

2. HISTÓRIA GEOCHÉMIE A GEOCHÉMIA NA SLOVENSKU 12

3. METODIKA PRÁC 16

 Vzorkovanie 16

 Úprava vzoriek 16

 Chemické analýzy 16

 Štatistické spracovanie údajov a prezentácia výsledkov 18

4. PREHĽAD GEOLOGICKEJ STAVBY 21

5. KVARTÉRNE SEDIMENTY 26

6. GEOCHÉMIA HORNÍN 34

7. METALOGENÉZA ÚZEMIA 42

8. GEOFAKTORY A ZDRAVIE 50

 Geochemické faktory vo vzťahu k zdraviu 51

9. RIEČNE SEDIMENTY A ICH VÝZNAM 63

 Riečny sediment 63

 Chemické zloženie riečnych sedimentov 63

 Prospekčný význam riečnych sedimentov 64

 Environmentálny význam riečnych sedimentov 65

10. VÝSLEDKY GEOCHEMICKÉHO MAPOVANIA 68

 Al / Hliník 74

 As / Arzén 76

 B / Bór 78

 Ba / Bárium 80

 Be / Beryllium 82

 Bi / Bizmut 84

 Ca / Vápnik 86

 Cd / Kadmium 88

CONTENTS

FOREWORD 10

1. INTRODUCTION 11

2. HISTORY OF GEOCHEMISTRY AND GEOCHEMISTRY IN SLOVAKIA .. 12

3. TECHNIQUES USED 16

 Sampling 16

 Sample preparation 16

 Chemical analyses 16

 Statistical data processing and results presentation 18

4. AN OVERVIEW OF GEOLOGICAL STRUCTURE 21

5. QUATERNARY SEDIMENTS 26

6. ROCK GEOCHEMISTRY 34

7. METALLOGENY OF SLOVAK TERRITORY 42

8. GEOFACTORS AND HEALTH 50

 Geochemical factors related to health 51

9. STREAM SEDIMENTS AND THEIR IMPORTANCE 63

 Stream sediment 63

 Chemical composition of stream sediments 63

 Prospecting importance of stream sediments 64

 Environmental importance of stream sediments 65

10. RESULTS OF GEOCHEMICAL MAPPING 68

 Al / Aluminium 74

 As / Arsenic 76

 B / Boron 78

 Ba / Barium 80

 Be / Beryllium 82

 Bi / Bismuth 84

 Ca / Calcium 86

 Cd / Cadmium 88

Ce / Cér	90	Ce / Cerium	90
Co / Kobalt	92	Co / Cobalt	92
Cr / Chróm	94	Cr / Chromium	94
Cu / Meď	96	Cu / Copper	96
Fe / Železo	98	Fe / Iron	98
Ga / Gálium	100	Ga / Gallium	100
Hg / Ortuť	102	Hg / Mercury	102
K / Draslík	104	K / Potassium	104
Li / Lítium	106	Li / Lithium	106
Mg / Horčík	108	Mg / Magnesium	108
Mn / Mangán	110	Mn / Manganese	110
Mo / Molybdén	112	Mo / Molybdenum	112
Na / Sodík	114	Na / Sodium	114
Ni / Nikel	116	Ni / Nickel	116
P / Fosfor	118	P / Phosphorus	118
Pb / Olovo	120	Pb / Lead	120
Rb / Rubídium	122	Rb / Rubidium	122
Sb / Antimón	124	Sb / Antimony	124
Se / Selén	126	Se / Selenium	126
Sn / Cín	128	Sn / Tin	128
Sr / Stroncium	130	Sr / Strontium	130
Ti / Titán	132	Ti / Titanium	132
V / Vanád	134	V / Vanadium	134
W / Volfrám	136	W / Tungsten	136
Y / Ytrium	138	Y / Yttrium	138
Zn / Zinok	140	Zn / Zinc	140
Zr / Zirkónium	142	Zr / Zirconium	142
POĎAKOVANIE	144	ACKNOWLEDGMENT	144
ANOTÁCIA	145	ANOTATION	145

PREDSLOV

Geochemický atlas Slovenskej republiky, VI. časť – Riečne sedimenty – predstavuje posledný diel série geochemických atlasov Slovenskej republiky. Geologická služba Slovenskej republiky tým skončila celouzemné geochemické mapovanie a tvorbu geochemických báz dát z podzemných vôd, lesnej biomasy, prírodnej rádioaktivity, hornín, pôd a riečnych sedimentov. Tento atlas predstavuje završenie etapy základného poznávania a mapovania geochemického prostredia Slovenskej republiky a dosiahnuté výsledky zodpovedajú etape základného regionálneho mapovania. Celá etapa bola realizovaná v relatívne krátkom časovom rozpätí a odber vzoriek vo všetkých mapovaných médiách sa urobil v rokoch 1991–1995.

Mapovým zobrazením distribúcie chemických prvkov v riečnych sedimentoch Geologická služba Slovenskej republiky poskytuje jednak odborníkom v geovedných a environmentálne zameraných oblastiach, jednak pracovníkom riadiacich a rozhodujúcich orgánov v oblasti ekológie, ochrany prírodného prostredia, urbanistiky, vodného hospodárstva, hygieny a pod. objektívne a autorizované informácie o súčasnom stave distribúcie chemických prvkov v zóne hypergenézy, a teda aj objektívne informácie o súčasnom stave znečistenia životného prostredia Slovenskej republiky.

Použitie metodické postupy, najmä odber, úprava a analýzy vzoriek riečnych sedimentov, no taktiež kompilácia a tvorba monoprvkových máp, sa realizovali v súlade s metodickými postupmi používanými pri odborných prácach podobného charakteru v zahraničí. Takto bola zaručená plná kompatibilita a prepojenie výsledkov geochemického mapovania Slovenska v rámci Európy a zapojenie sa do zostavovania globálnych geochemických máp, máp geochemických provincií, charakterizovaných asociáciami chemických prvkov podmienených historickým vývojom zemskej kôry, ovplyvnenej aktivitami ľudskej civilizácie.

Širokou komplexnosťou geochemického mapovania v rámci geochemických atlasov Slovenskej republiky sa získali geochemické poznatky a geochemické bázy dát, ktoré nielen v rámci Európy, ale aj v rámci sveta možno v národných mierkach považovať za najucelenejšie. Vytvoril sa tak základný odborný predpoklad na komplexné nadväbové práce na sledovanie geochemických a biogeochemických cyklov chemických prvkov s vyústením do projektov, v ktorých sa bude riešiť problematika vplyvu geochemického prostredia na biotu a ľudské zdravie.

Primárne geochemické informácie, bázy dát chemických analýz riečnych sedimentov a ostatných mapovaných médií získaných v rámci geochemických atlasov Slovenskej republiky sú zhromaždené a uchované v odbore informatiky Geologickej služby Slovenskej republiky, kde sú prístupné záujemcom na všeobecné použitie.

FOREWORD

The submitted Geochemical Atlas of the Slovak Republic, Part IV Stream Sediments is the last in a series of Geochemical atlases of the Slovak Republic by which the Slovak Geological Survey has completed nationwide geochemical mapping and compilation of geochemical databases of ground waters, forest biomass, natural radioactivity, rocks, soils and stream sediments. The gathering of basic information and mapping of Slovakia's geochemical environment has thereby been completed. The results achieved correspond to the stage of basic regional mapping. The whole stage was carried out in a fairly short space of time as the samples of all mapped materials were collected between 1991 and 1995. The map illustration of the distribution of chemical elements in stream sediments provides experts in geosciences and environmental protection, as well as managers and executives of organizations engaged in ecology, environmental protection, urbanism, water supply and management, hygiene, etc. with objective and authorized information on the current state of the chemical-element distribution in the hypergene zone and hence also objective data on the present state of Slovakia's environmental pollution.

The techniques used, primarily collecting, preparation and analyses of stream-sediment samples as well as the compilation and drawing up of single-element maps complied with techniques used in similar specialized surveys abroad. This ensures full compatibility and incorporation of the results of the geochemical mapping in Slovakia with those from the rest of Europe as part of the compilation of global geochemical maps, maps of geochemical provinces characterized by associations of chemical elements resulting from the historic evolution of the earth's crust affected also by human activities.

The scope of the geochemical mapping involved in the compilation of the Geochemical Atlases of the Slovak Republic was so wide that the resulting geochemical knowledge and geochemical databases rank among the most complete not only in Europe but also across the world. The data obtained make up a basis for follow-up surveys of the geochemical and biogeochemical cycles of chemical elements and ensuing projects to investigate the effect of the geochemical environment on the biosphere and human health.

The primary geochemical information, databases of chemical analyses of stream sediments and other mapped materials involved in the Geochemical Atlases of the Slovak Republic are stored and maintained by the Slovak Geological Survey's Informatics Department where they are available for general use.

1. ÚVOD

Geochemické práce či už výskumného alebo prieskumného charakteru majú v Geologickej službe Slovenskej republiky a jej predchádzajúcich zakladajúcich organizáciách – najmä v Geologickom ústave Dionýza Štúra v Bratislave a Geologickom prieskume Spišská Nová Ves – dlhoročné tradície. Geochemické mapovanie a geochemická prospekcia boli rutinnými metódami, desaťročia používanými najmä pri vyhľadávaní ložísk nerastných surovín. V rokoch 1958–1983 napríklad Geologický prieskum Spišská Nová Ves realizoval 113 prác, pri ktorých sa pomocou geochemických metód a geochemickej prospekcie riešila ložisková problematika. V Geologickom ústave Dionýza Štúra sa geochemická problematika riešila najmä v rámci oddelenia mineralógie a oddelenia ložísk nerastných surovín, kde obdobne ako v Geologickom prieskume Spišská Nová Ves hlavné zameranie a vyústenie geochemických prác bolo v ložiskovej problematike. Environmentálne zameranie geochemických prác má najväčšiu tradíciu v rámci GS SR a ďalších geologických organizácií na Slovensku v oddelení geochemie životného prostredia, do roku 1992 oddelenie hydrogeochemie. Spočiatku, najmä prostredníctvom vôd, či už podzemných, povrchových alebo zrážkových, sa riešila problematika ich znečistenia, ktorá postupne vyústila do komplexných, environmentálne zameraných geologických prác. Vyvrcholením týchto iniciatív z posledného obdobia je edícia Geochemické atlasy Slovenskej republiky. Geochemický atlas riečnych sedimentov je po podzemných vodách, lesnej biomase, prírodnej rádioaktivity, horninách a pôdach poslednou, šiestou časťou uvedenej edície.

Hodnotený geologický materiál – jemný sediment aktívnych riečnych sedimentov tokov (potokov, riek) – predstavuje v našich prírodných podmienkach z environmentálneho hľadiska najdôležitejšie médium, najmä v dôsledku široko rozvinutej riečnej siete a relatívne silno členitého reliéfu. V analyzovanej frakcii (pod 0,125 mm) riečného sedimentu, z mineralogického hľadiska tvoreného najmä ílovými minerálmi, menej drobnými úlomkami silikátových minerálov a hornín, oxidmi a hydroxidmi hlavne železa, mangánu a hliníka, v dôsledku jeho vysokej sorpčnej kapacity dochádza k sorpcii a zrážaniu prvkov prinášaných do tokov prestupujúcimi povrchovými a podzemnými vodami. V ich zložení sa prejavujú nielen drobné úlomky a produkty zvetrávania hornín, ale aj chemické prvky a látky vymývané a vylúhované z pôd. Riečny sediment charakterizuje teda nielen samotnú vodnú zložku, t. j. samotný vodný tok, ale v plnej miere odráža aj geochemický charakter pôd, hornín a produktov ich zvetrávania v povodí. Zároveň je dôležitým akumulárnym priestorom, ale aj migračným prostredím chemických prvkov a látok organického charakteru.

Najmä kvôli uvedeným skutočnostiam bola štatistická hustota odberu vzoriek riečnych sedimentov v rámci série geochemických atlasov Slovenskej republiky najväčšia a predstavovala 1 vzorku na 2 km². Celkový počet odobraných a analyzovaných vzoriek vrátane kontrolných odberov a analýz bol vyše 25 000. Na záverečné spracovanie a tvorbu geochemických máp sa použilo 24 432 vzoriek, ktoré boli odobrané v pomerne úzko časovo ohraničenom úseku, v rokoch 1991–1995. Analyzovaná škála zahŕňala 35 prvkov, ktorých distribúcia je znázornená formou modelových monoprvkových máp v mierke 1 : 1 000 000.

Metodické postupy, použité či už pri odbere vzoriek, ich úprave, analýzach alebo pri interpretačných prácach, vychádzali z prírodných daností, možností a potrieb Slovenska, no odbornými postupmi plne korešpondovali s odbornými prácami v zahraničí. Realizovali sa v súlade s medzinárodnými geologickými korelačnými programami IGCP 259 a IGCP 360 (Global Geochemical Baseline), čím umožňujú plné zapojenie Slovenska do programov mapovania a poznania geochemických a environmentálno-geochemických osobitostí Európy a Zeme.

Predkladaná práca si nedáva za cieľ definitívne a komplexné zhodnotenie získanej bázy dát chemických analýz riečnych sedimentov; to bude z mnohorakých hľadísk, či už na celoslovenskej alebo regionálnej a miestnej úrovni, námetom a podkladom mnohých samostatných prác. Hlavným cieľom tejto práce je generálne opísanie distribúcie chemických prvkov riečnych sedimentov Slovenska a procesov kontrolujúcich ich migráciu a distribúciu a ich zobrazenie formou monoprvkových máp v mierke 1 : 1 000 000.

Geochemický atlas riečnych sedimentov je posledným, 6. dielom zo série geochemických atlasov Slovenska. To umožnilo zahrnúť a využiť viacero poznatkov a výsledkov z predchádzajúcich dielov.

Na lepšiu ilustráciu a pochopenie procesov tvorby chemického zloženia riečnych sedimentov Slovenska je tu okrem geologickej stavby a prehľadu ložísk nerastných surovín (najmä rudných) aj inžinierskogeologická charakteristika kvartérnych a recentných sedimentov Slovenska a geochemia horninových typov, medzi ktoré študovaný materiál – aktívny riečny sediment – geneticky patrí.

1. INTRODUCTION

The Slovak Geological Survey and its predecessors, notably the Dionýz Štúr Institute of Geology in Bratislava and the Geological Exploration in Spišská Nová Ves, have long been performing geochemical works, both research and exploration ones. Geochemical mapping and geochemical prospecting have been used routinely for decades mainly in prospecting for mineral deposits. For instance, between 1958 and 1983, the Geological Exploration based in Spišská Nová Ves carried out 113 projects in which it applied geochemical methods and geochemical prospecting in mineral exploration. In the D. Štúr Institute of Geology, geochemistry was responsibility mainly of the Mineralogy Department and the Mineral Raw-Materials Department. Geochemical works carried out by the Geological Exploration and the D. Štúr Institute of Geology alike were involved largely in prospecting for and exploration of mineral deposits. Environmental geochemistry in Slovakia has the best tradition in the Slovak Geological Survey's Environmental Geochemistry Department (Hydrogeochemistry Department until 1992). Initially, environmental geochemistry in Slovakia focused mainly on ground-, surface- and meteoric-water pollution, but gradually it embraced all aspects of the environment. These initiatives have lately culminated in the edition of the Geochemical Atlases of the Slovak Republic. Following the atlases of ground waters, forest biomass, natural radioactivity, rocks and soils, the Geochemical Atlas of Stream Sediments is part six of this edition. From an environmental point of view, the studied geological material – fine sediment of active streams (brooks and rivers) is the most important medium in Slovakia, mainly owing to Slovakia's dense stream pattern and relatively rugged topography.

Mineralogically, the analysed stream-sediment fraction (minus 0.125 mm) is dominated by clay minerals, with a smaller amount of fine fragments of silicate minerals and rocks, oxides and hydroxides, primarily of iron, manganese and aluminium. Thanks to its high adsorption capacity, the sediment adsorbs and precipitates elements carried into streams by percolating surface and ground waters. Aside from fine fragments and products of rock weathering, the sediments also contain chemical elements and substances washed out and leached from soils. Stream sediment therefore characterizes not only the water component, i.e. the stream itself, but also the geochemical character of soils, rocks and their weathering products in its drainage basin. It is also an important accumulation area and migration environment of chemical elements and organic matter.

For these reasons, the stream-sediment sampling density of 1 sample per 2 km² was higher than that used for the other Geochemical atlases of the Slovak Republic. A total of 25,000 samples were collected and analysed. 24,432 samples were eventually processed and used in the compilation of the geochemical maps. The samples were collected in a fairly limited space of time between 1991 and 1995. 35 elements were analysed. Their distribution is illustrated in model single-element maps at a scale of 1 : 1,000,000.

Techniques used to collect, process and analyse the samples and to interpret the results reflected Slovakia's natural characteristics, possibilities and needs, but are fully compatible with specialized works abroad. As they comply with the international geological correlation programmes IGCP 259 (International Geochemical Mapping, XV) and IGCP 360 (Global Geochemical Baseline, XV), they can be fully incorporated into projects of mapping and investigating geochemical and environmental-geochemical phenomena in Europe and elsewhere across the globe.

The submitted Atlas is not aimed to comprehensively evaluate the obtained database of stream sediment chemical analyses once and for all. The analyses will be assessed from various points of view on the nationwide, regional or local scales and will inspire or provide fundamental data for a multitude of further works. The main objective of the submitted Atlas is to generally describe the distribution of chemical elements in Slovakia's stream sediments and processes controlling their migration and distribution in single-element maps at a scale of 1 : 1,000,000.

The Geochemical Atlas of Stream Sediments is the last, part six of the series of Geochemical atlases of Slovakia. This allowed the authors to summarize and make use of the data and results of the preceding parts.

For the sake of better illustration and understanding of the processes controlling the chemical composition of Slovakia's stream sediments, the submitted work contains not only the geological structure and an overview of (mostly metallic) mineral deposits, but also engineering-geological characteristics of Slovakia's Quaternary and recent sediments and geochemistry of rock types which, from a genetical point of view, comprise also the studied material – active stream sediment.

2. HISTÓRIA GEOCHÉMIE A GEOCHÉMIA NA SLOVENSKU

Mnohé poznatky o chemickom zložení Zeme, ktoré dnes považujeme za geochemické, boli sformulované už v stredoveku, prípadne aj skôr. Už J. Agricola (1494–1555) poznal a opísal viacero prvkov, najmä rudné prvky, drahé kovy, a sformuloval aj niektoré myšlienky týkajúce sa chemického zloženia podzemných vôd. Veľa geochemických myšlienok možno nájsť aj v záveroch prác baníkov, geológov a mineralógov už od stredoveku, získaných pri ťažbe drahých kovov, najmä zlata a striebra. V tejto oblasti je možné spomenúť aj ťažbu zlata a striebra na Slovensku v oblasti Banskej Štiavnice a Kremnice, ktorá až do objavenia Ameriky bola vo svete známom v tom čase najvýznamnejšou svetovou banskou oblasťou s ťažbou zlata a striebra.

Rozvoj geochemie však bol možný až s rozvojom ostatných prírodných vied – najmä fyziky a chémie. Pojem „geochemia“ v odbornej literatúre prvýkrát použil v roku 1838 švajčiarsky chemik Ch. F. Schönbein. Definuje geochemiu ako vedu, ktorá sa bude zaoberať chemickou podstatou našej Zeme.

Spočiatku sa geochemia rozvíjala najmä v rámci mineralógie. Boli to však najmä chemici, zaoberajúci sa štúdiom chemického zloženia minerálov a hornín – J. J. Berzelius (1879–1848), R.W. Bunsen (1811–1899) a mnohí ďalší, ktorí nazhromaždili pre geochemiu dôležitý faktografický materiál a podali prvé chemické charakteristiky a klasifikácie minerálov a hornín. Rozsiahlejšie interpretácie a aplikácie chemických údajov v geologických procesoch a javoch boli prvýkrát publikované najmä v prácach G. G. Bischofa (1792–1870) a J. Rotha (1818–1882). Pre rozvoj geochemie mali nesmierny význam fundamentálne objavy v chémii a ostatných prírodných vedách v druhej polovici 19. storočia. Vytvorenie periodickej sústavy prvkov, klasifikácia prvkov na základe ich atómovej hmotnosti, objav rádioaktivity, rozvoj chemických analytických metód na jednej strane a rozvoj geologických vied na druhej strane podmienili rozvoj geochemie, vednej disciplíny zaoberajúcej sa štúdiom rozmiestnenia chemických prvkov a procesov ich migrácie na Zemi a v jej jednotlivých geosférach.

Geochemia ako samostatná vedná disciplína v rámci geologických vied sa vyčlenila až v 20. storočí. Za jej klasické obdobie možno považovať desiaty až tridsať rokov, keď aj v dôsledku stupňujúcej sa potreby vyhľadávania a ťažby nerastných surovín začal prebiehať intenzívny výskum chemického zloženia Zeme a procesov kontrolujúcich migráciu a distribúciu chemických prvkov, či už v jednotlivých geologických sférach a formáciách, alebo v jednotlivých geologických procesoch. Prvou prácou charakterizujúcou chemické zloženie zemskej kôry bola Clarkova kniha *Data of Geochemistry* (1908). F. W. Clarke (1847–1931) a M. S. Washington (1867–1934) boli hlavnými reprezentantmi americkej školy geochemikov, ktorí sa na začiatku 20. storočia zaoberali najmä kvantitatívnym zisťovaním chemického zloženia Zeme, zemskej kôry a jednotlivých hornín a minerálov. Na počesť Clarka zaviedol neskôr Fersman do geochemickej terminológie pojem *klark*, vyjadrujúci štandardný, priemerný obsah prvku v zemskej kôre.

Ruská škola geochemikov, reprezentovaná hlavne V. I. Vernadskym (1863–1945) a A. E. Fersmanom (1883–1945), dáva do súvisu geochemické vlastnosti prvkov so stavbou ich atómov. Rozpracúva teoretické základy geochemie, najmä zákonitosti migrácie chemických prvkov a energetiku geochemických procesov. V nemalej miere sa zaslúžili aj o rozvoj regionálnej a užitej geochemie a geochemickej prospekcie.

Za ďalšieho zo zakladateľov geochemie sa považuje V. M. Goldschmidt (1888–1947), nórsky vedec švajčiarskeho pôvodu, ktorý sa zaslúžil najmä o rozvoj kryštalochemického a fyzikálnochemického smeru v geochemii a sformuloval zákony geochemického rozmiestnenia prvkov v závislosti od ich kryštalochemickej povahy.

Moderné obdobie geochemie sa začalo v povojnových rokoch. Vyvolal ho prudký rozvoj ostatných súvisiacich vied, okrem geológie najmä chémie a fyziky, no najmä prudký rozvoj laboratorných metód – kvantitatívne chemické analýzy, geochronologické a izotopové analýzy, elektrónová mikroanalýza a pod. Čoraz vyššia svetová spotreba nerastných surovín – rúd, nerúd, vzácnych prvkov a fosílnych palív – bola stimuláciou pri rozvoji aplikovanej geochemie a geochemickej prospekcie, pri ktorej bolo objavené, sformulované a potvrdené veľké množstvo geochemických zákonitostí kontrolujúcich správanie, migráciu a distribúciu chemických prvkov tak primárneho, ako aj sekundárneho geochemického poľa a správanie prvkov v zóne hypergenézy.

V 50. rokoch vznikli a začali sa oddeľovať samostatné odvetvia geochemie. V literatúre sa čoraz častejšie začínajú objavovať termíny ako litogeochemia, hydrogeochemia, petrogeochemia, biogeochemia, fyzikálna geochemia, izotopová geochemia a pod., ktoré vymedzujú vzťah geochemie k určitým geologickým pojmom, resp. súvisiacim vedným disciplinám. Rozpracúvajú sa základy termodynamiky a kinetiky geochemických procesov a experimentálne i výpočtami sú definované všetky dôležité termodynamické konštanty a rovnovážne modely jednotlivých fáz. Začína sa s modelovaním geochemických procesov a vypracúvajú sa prvé matematické modely geochemických procesov, exogeogénnych aj endogénnych.

Koncom 50. a začiatkom 60. rokov čoraz viac geochemických prác začína riešiť problematiku kontaminácie životného prostredia, tak geogénneho, ako aj antropogénneho pôvodu. Čoraz viac vzrastá potreba poznania nielen primárneho, ale aj sekundárneho geochemického poľa a v mnohých krajinách sa začína s regionálnym geochemickým mapovaním vôd, pôd a sedimentov. Pre 70. roky je typické štúdium hmotových bilancií prvkov prostredníctvom modelových povodí a od 80. rokov sa zostavujú prvé geochemické atlasy (Fínsko, Nemecko, Anglicko, Rakúsko a pod.). Okrem rozsiahleho a plošného geochemického mapovania sa vytvárajú výskumné tímy, ktoré sa orientujú na aplikáciu geochemického pozadia

2. HISTORY OF GEOCHEMISTRY AND GEOCHEMISTRY IN SLOVAKIA

Much information on the Earth's chemical composition which is now regarded as geochemical information was formulated as early as Middle Ages or even before. J. Agricola (1494 - 1555) knew and described several elements, mostly metallic ones, as well as precious metals, and formulated some ideas regarding ground-water chemistry. A treasure of geochemical ideas can also be found in conclusions made by miners, geologists and mineralogists engaged in precious-metal mining, mainly of gold and silver, since the Middle Ages. It is now appropriate to mention also gold and silver mining in the Banská Štiavnica area in Slovakia which until the discovery of America was the most important single gold and silver mining centre in the then known world.

Nevertheless, geochemistry did not start to develop until the development of other natural sciences, notably physics and chemistry, began. The term "geochemistry" was first used in professional literature in 1838 by Swiss chemist Ch. F. Schönbein who defined geochemistry as a science that would deal with the chemical aspects of our Earth.

At first, geochemistry was part of mineralogy, but crucial facts and first chemical characteristics and classifications of minerals and rocks were submitted largely by chemists studying the chemical composition of minerals and rocks such as J. J. Berzelius (1879–1848), R. W. Bunsen (1811–1899) and many others. Extensive interpretations and applications of chemical data in geological processes were first published mainly by G.G. Bischof (1792–1870) and J. Roth (1818–1882).

Fundamental discoveries in chemistry and other natural sciences in the second half of the 19th century were of tremendous importance for the development of geochemistry. The periodic table of the elements, elemental classification based on atomic weight, discovery of radioactivity, development of chemical analytical methods on the one hand and the development of geological sciences on the other hand supported the development of geochemistry as a scientific discipline engaged in the study of the distribution and processes controlling migration of chemical elements on the Earth and in its respective geospheres.

Geochemistry, as a separate scientific discipline, was not recognized until as late as the 20th century. Its classic period was from the 1910s to 1930s when a great need to prospect for and explore mineral deposits gave rise to an intensive research of the Earth's chemistry and processes controlling the migration and distribution of chemical elements either in respective geospheres and formations or in respective geological processes.

The first book characterizing the chemical composition of the Earth's crust was "Data of Geochemistry" (1908) by F. W. Clarke. Clarke (1847–1931) and M. S. Washington (1867–1934) were chief representatives of the American school of geochemists that in the beginning of the 20th century focused primarily on the qualitative determination of the chemical composition of the Earth, earth's crust and respective rocks and minerals. In honour of Clarke, Fersman later introduced into geochemical terminology the term "clarke" as a unit for the average percentage of a chemical element in the Earth's crust.

A Russian school of geochemists represented mainly by V. I. Vernadsky (1863–1945) and A. E. Fersman (1883–1945) linked geochemical properties of elements to the structure of their atoms. It studied the theoretical basis of geochemistry, notably the principles governing the migration of chemical elements and energetic laws of geochemical processes. They are also credited with developing regional and applied geochemistry and geochemical reconnaissance.

Another founding father of geochemistry is V. M. Goldschmidt (1888–1947), a Norwegian scientist born in Switzerland who is credited mainly with the development of the crystallochemical and physico-chemical branch of geochemistry and who formulated the laws governing the geochemical distribution of elements in relation to their crystallochemical character.

The modern era of geochemistry began after World War II. On the one hand, it was promoted by the fast development of related sciences, such as geology, chemistry and physics, but mainly by the rapid development of laboratory methods of quantitative chemical analysis, geochronological and isotope analyses, electron microanalysis, etc. On the other hand the ever increasing world consumption of mineral raw materials - metallic ores, nonmetallics, rare elements and fossil fuels spurred the development of applied geochemistry and geochemical prospecting which discovered, formulated and confirmed a multitude of geochemical principles governing the behaviour, migration and distribution of chemical elements in the primary and secondary geochemical fields alike as well as the behaviour of elements in the hypergene zone.

In the 1950s, separate branches of geochemistry were established and terms such as lithogeochemistry, hydrogeochemistry, petrogeochemistry, biogeochemistry, physical geochemistry, isotope geochemistry, etc., which define the relationship between geochemistry and certain geological terms or related scientific disciplines, increasingly often appeared in literature. The fundamentals of the thermodynamics and kinetics of geochemical processes are being studied, and calculations and experiments have defined all major thermodynamic constants and balance models of respective phases. Geochemical processes begin to be modelled and first mathematic models of both exogenic and endogenic geochemical processes are being compiled.

From the end of the 1950s and the beginning of the 1960s, more and more geochemical works focus on environmental contamination due to geogenic factors of human activity. The need to know not only the primary, but also the secondary geochemical field became increasingly urgent and in many countries the geochemical-field survey began with geochemical mapping of water, soil and sediments. The 1970s are the period of mass balances of elements in model

a jeho potenciálne vplyvy v poľnohospodárstve, na vzťah k biote a zdraviu človeka a pod. V tom čase vzniká mnoho prvých, pionierskych prác z environmentálnej geochemie, najmä v Kanade, USA a bývalom ZSSR. Prvé multidisciplinárne pracovné stretnutie zorganizovali Subkomisia pre geochemiu životného prostredia vo vzťahu k zdraviu a chorobám pri Národnej akadémii vied a Spoločnosť pre environmentálnu geochemiu na začiatku roku 1972.

Začiatky geochemických poznatkov na Slovensku je možné hľadať v banskej činnosti, ktorá má na Slovensku tradíciu už od stredoveku. Skôr mineralogicko-geochemické ako geochemické poznatky sa až do začiatku 20. storočia využívali pri vyhľadávaní a ťažbe rúd, najmä zlata a striebra. K prvým geochemickým poznatkom z obdobia pred 20. storočím možno zaradiť aj analýzy minerálnych a liečivých termálnych vôd, ktoré sa realizovali ešte v rámci vtedajšieho Uhorska. K prvým písomným správam o termálnych a minerálnych vodách Slovenska patrí práca Jura-ja Wernera (1549) Rozprava o podivuhodných vodách, ktorý opisuje minerálne vody Slovenska a ich priaznivé zdravotné účinky.

Rozvoj vlastnej geochemie ako vednej disciplíny sa však na Slovensku začal až po druhej svetovej vojne. Za zakladateľa slovenskej geochemie možno pokladať B. Cambela, profesora Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského v Bratislave. Predovšetkým z jeho iniciatívy bola v roku 1969 založená samostatná Katedra geochemie, ktorá sa odčlenila z Katedry nerastných surovín a geochemie. Aj z tejto skutočnosti je zjavné, že počiatky geochemie na Slovensku boli späté najmä s rozvojom baníctva. Najvýznamnejšie uplatnenie dosiahli a najviac rozpracované u nás boli geochemia rúd a hydrotermálnych procesov. Geochemickými prospekčnými prácami, najmä metalometriou, šlichovou prospekciou, menej hydrogeochemickou prospekciou a prospekciou riečnych sedimentov, bolo v regionálnej mierke pokryté celé územie Slovenska a perspektívne banské oblasti boli prospekčne geochemicky spracované v podrobných mierkach. Prudký rozmach geochemie na Slovensku možno datovať od 60. rokov. Postupne sa rozpracúvajú všetky základné odvetvia a smery geochemie, a to tak teoretického, laboratórno-experimentálneho, ako aj aplikovaného zamerania. Nevyhnutným predpokladom rozvoja geochemie na Slovensku bol rozvoj analýzy geologických materiálov. Na geologických pracoviskách, najmä v GÚDŠ, Geologickom ústave SAV, Geologickým prieskume Spišská Nová Ves, Inžinierskogeologickom a hydrogeologickom prieskume Žilina a ďalších, sa postupne buduje laboratórna báza, ktorá umožňuje rozvoj regionálnej geochemie a poznania chemického zloženia hornín, minerálov a vôd. Rozvíja sa poznanie geochemických zákonitostí (termodynamika, kinetika, fázová rovnováha) endogénnych a exogénnych procesov. Veľa prác sa realizuje z oblasti experimentálnej a fyzikálnej geochemie. Prebieha intenzívny izotopový a geochronologický výskum. Datované sú všetky základné geologicko-tektonické jednotky, a najmä typy zrudnenia na Slovensku. Veľký rozmach bol zaznamenaný v oblasti aplikovanej geochemie, analytickej geochemie a geochemie vôd.

Od začiatku 80. rokov na Slovensku postupne čoraz viac sa začína v geochemických prácach riešiť geochemická problematika, ktorá má vzťah k riešeniu problémov tvorby a ochrany životného prostredia – problematika environmentálnej geochemie. Tento trend, aj keď trochu oneskorene, nadväzuje na orientáciu aplikovaného geochemického výskumu vo svete smerom k environmentálnej geochemii.

V podmienkach bývalého Československa a v súčasnosti Slovenska sa geochemia prednostne orientovala na aktivity spojené s vyhľadávaním nerastných surovín. Problematika ochrany životného prostredia sa riešila len okrajovo, najmä prostredníctvom hydrogeochemie. Keďže vodná zložka geologickej časti životného prostredia je najdynamickejšia a zároveň aj najzraniteľnejšia, na jej príklade sa začala rozpracúvať problematika ochrany životného prostredia (Goldber a Gazda). Geochemickoprospekčné práce, dizajn vzorkovania, úprava vzoriek, chemické analýzy, metodiky vyčleňovania geochemických anomálií a práce hydrogeochemického zamerania, najmä interakcie voda – hornina, formy migrácie prvkov, podmienky fázovej rovnováhy a pod., boli teda metodologickým základom environmentálnej geochemie na Slovensku.

Z týchto prác vychádzali a z týchto oblastí sa formovali odborníci zaoberajúci sa environmentálno-geochemickou problematikou, ktorí začali prostredníctvom geochemických atlasov a environmentálno-geochemických máp rozsiahly a komplexný environmentálno-geochemický výskum Slovenska. Od začiatku 90. rokov sa na Slovensku zostavovali autorizované reprodukovateľné bázy dát chemického zloženia prírodných vôd, riečnych sedimentov, hornín, pôd, prírodnej rádioaktivity a lesnej biomasy. Tým sa vytvorila na istej úrovni predstava o geochemickom pozadí a regionálnej distribúcii prvkov/zložiek vo vzorkovaných médiách. Tieto národné geochemické bázy dát sa neskôr účelovo dopĺňali ďalšími údajmi získanými pomocou rovnakých metodických postupov v súboroch máp geofaktorov životného prostredia. Uvedené aktivity sprevádzalo vytvorenie metodík interpretácie výsledkov, a najmä princípov zostavovania príslušných mapových výstupov, orientovaných hlavne na identifikáciu anomálií a rozlíšenie ich geogénneho, geogénno-antropogénneho a antropogénneho pôvodu. V prevažnej miere ide o práce regionálneho charakteru týkajúce sa celého územia Slovenska, resp. väčších územných celkov vymedzených na základe požiadaviek štátnej správy.

Aj na Slovensku je environmentálna geochemia zameraná na jeden z jej aktuálnych smerov – medicínsku geochemiu, a to tak po rešeršnej, ako aj po aplikovanej stránke, napr. v regióne Žiarska kotlina. V súčasnosti sú rozpracované projekty, zamerané na charakter geochemického prostredia a zdravotný stav obyvateľstva v regionálnom rozsahu, napr. pre oblasť Spišsko-gemerského rudohoria.

Rozvoj aplikovanej environmentálnej geochemie smeruje aj k prácam zameraným na hodnotenie kritických záťaží a ich prekročenia, chemických časových bômb a podobne.

Ako jednu z ďalších úloh environmentálnej geochemie v najbližšom období, ktorá

drainage basins and the 1980s saw the compilation of the first geochemical atlases (Finland, Germany, England, Austria, etc.). Aside from extensive and areal geochemical mapping, some geochemical teams focused on the application of geochemical background and its potential effects in agriculture, relationships to human health and biote, etc. That period saw first pioneer environment-geochemical works, largely in Canada, USA and the former USSR. The first multidisciplinary working sessions were organized by subcommissions for environmental geochemistry in relation to health and diseases of the National Academy of Sciences and Association for Environmental Geochemistry early in 1972.

The first geochemical knowledge resulted from mining which in Slovakia dates back to the Middle Ages. Until the beginning of the 20th century, the mineralogic-geochemical rather than purely geochemical knowledge was used in mineral prospecting and mining, mainly of silver and gold ores. The first geochemical information before the 20th century includes also analyses of mineral and thermal waters carried out in the then Austro-Hungarian Monarchy. One of the first written references to Slovakia's thermal and mineral waters is the Account of strange waters by Juraj Werner (1549) that describes Slovakia's mineral waters and their curative effects.

Nevertheless, it was not until the end of World War II that the development of geochemistry as a separate scientific discipline began. Slovak geochemistry was founded by B. Cambel, professor at the Comenius University's Faculty of Natural Sciences in Bratislava as, mainly on his initiative, the separate Geochemistry Department split from the Department of Economic Geology and Geochemistry in 1969. Also this fact suggests that the beginnings of geochemistry in Slovakia were associated largely with mining, the most thoroughly developed branches of geochemistry being geochemistry of metallic ores and hydrothermal processes. Regional geochemical prospecting, mainly soil survey and panning and to a lesser extent also hydrogeochemical prospecting and stream sediment prospecting, was carried out throughout Slovakia's territory, prospective mining areas being surveyed in more detail. A fast development of geochemistry in Slovakia started mainly in the 1970s. All basic branches and fields of geochemistry were gradually developed theoretically, laboratory-experimentally and as applications in practice. A key precondition to the development of geochemistry in Slovakia were improvements in the analysis of geological materials. Geological departments of the Dionýz Štúr Institute of Geology, Slovak Academy of Sciences's Geological Institute, Geological Exploration at Spišská Nová Ves, Engineering-Geological and Hydrogeological Survey at Žilina and others gradually fitted their laboratories with equipment sufficient to develop regional geochemistry and to study the chemical composition of rocks, minerals and water. The knowledge of geochemical principles (thermodynamics, kinetics, phase balances) of endogenic and exogenic processes progressed as well. Much work was done in the field of experimental and physical geochemistry. Intensive isotope and geochronological researches are under way. All Slovakia's major geological-tectonic units and types of mineralization have been dated. Much progress was made in applied geochemistry, analytical geochemistry and water geochemistry.

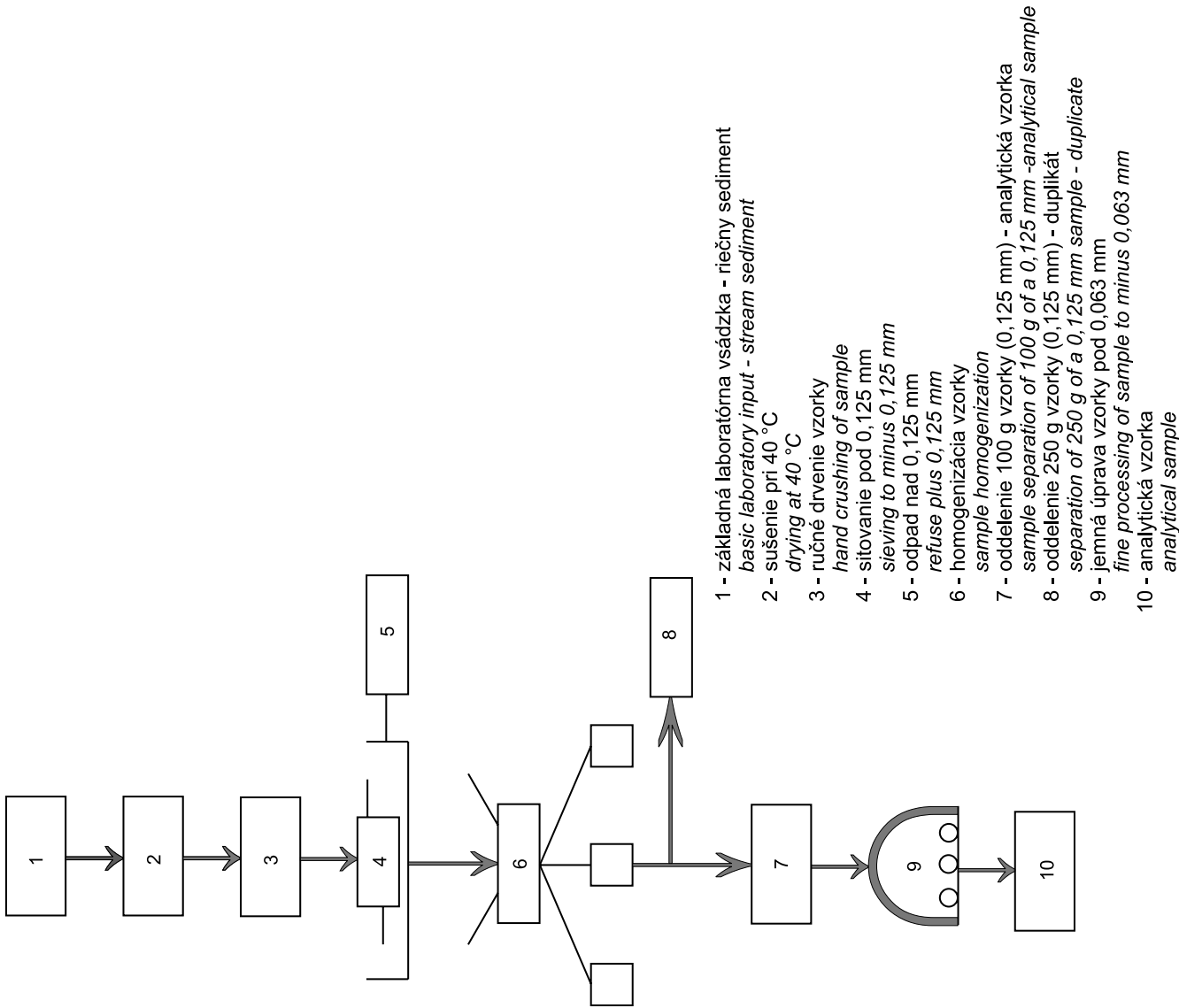
Since the beginning of the 1980, geochemical works increasingly shift to environmental geochemistry which deals with the formation and protection of the environment. Although a little belated, this shift reflects a worldwide trend in the orientation of applied geochemical research towards environmental geochemistry. In the former Czechoslovakia and today's Slovakia, geochemistry's main mission was mineral prospecting. Environmental issues were studied only marginally, mostly by hydrogeochemistry. Since the water component of the environment is the most dynamic and at the same time also the most vulnerable, it was here where the geochemical study of environmental issues started (Goldber - Gazda). Geochemical prospecting, sampling procedures, sample preparation, chemical analyses, techniques to investigate geochemical anomalies, hydrogeochemical works, mainly water-rock interaction, forms of elemental migration, conditions of phase balances, etc. formed the methodologic basis of environmental geochemistry in Slovakia.

These works were performed by and at the same time produced experts in environmental geochemistry whose extensive and comprehensive environmental-geochemical research of Slovakia's territory started by the compilation of the Geochemical atlases and environmental geochemical maps. That is how authorized reproducible databases of the geochemical composition of natural waters, stream sediments, rocks, soils, natural radioactivity and forest biomass have been compiled in Slovakia since the beginning of the 1990s. These data permitted to determine the geochemical background and the regional distribution of elements/components in the sampled media. These national databases are being extended by the addition of further data obtained through the same techniques during the compilation of sets of environmental geofactor maps. These activities involved the creation of techniques to interpret the results and determination of principles to compile the various maps aimed mainly at the identification of anomalies and the determination of their origin, either geogenic, geogenic man-made or man-made. Most works were regional ones, extending all over Slovakia's territory or covering large areas determined according to the requirements of the state administration.

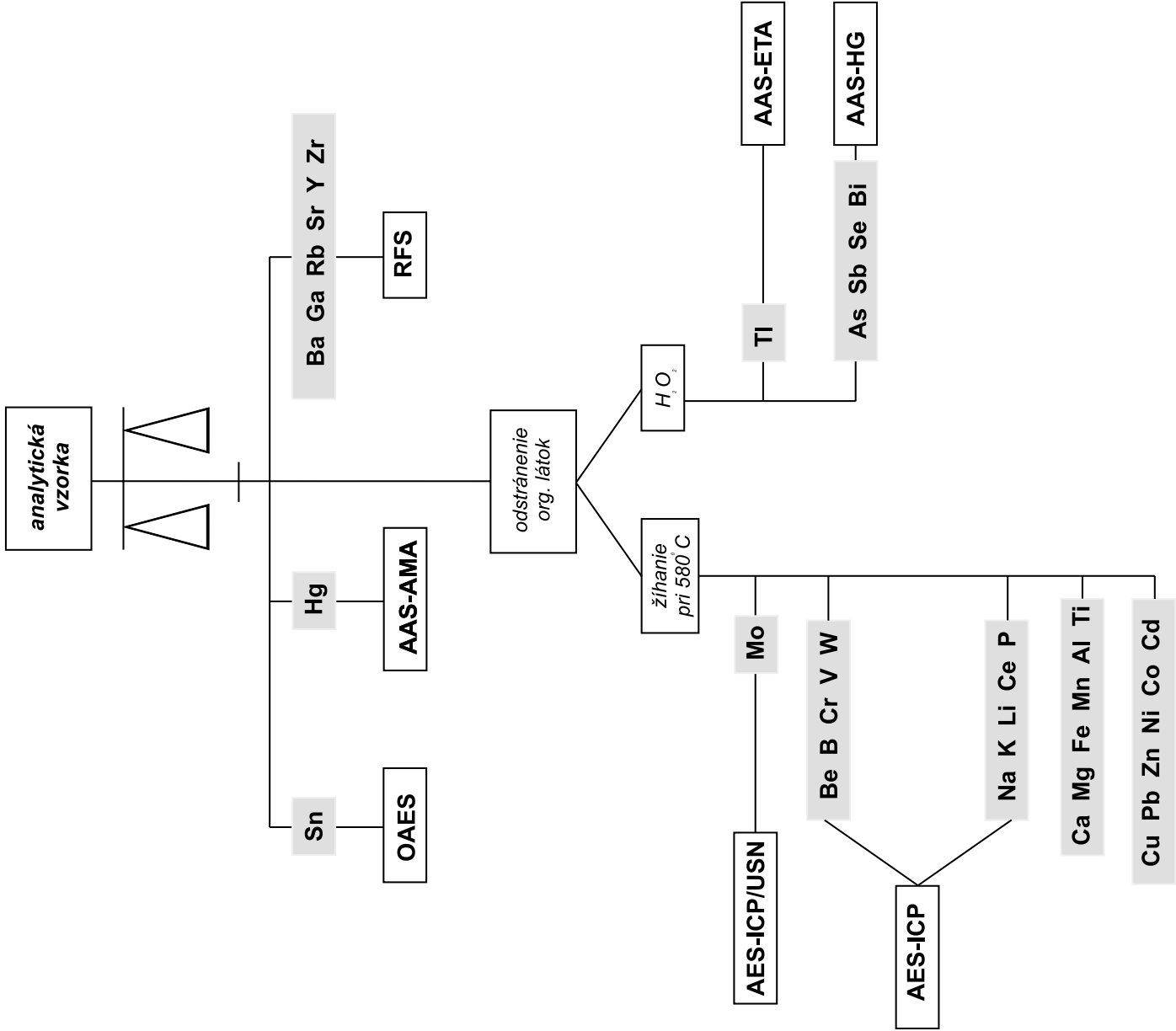
In Slovakia too, environmental geochemistry includes also medicine geochemistry as reviews of works carried out by other authors and as an applied science, e.g. in the Žiar Basin. Projects aimed at the character of the geochemical environment and the population's health in a regional scale in the Spišsko-gemerské rudohorie Mts. are currently in progress.

Applied environmental geochemistry evolves also towards assessing critical pollution levels and cases when these have been exceeded, chemical time bombs, etc.

Obr. 1 Schéma úpravy vzorky pred analýzou
Fig. 1 A schema of sample preparation before analysis



Obr. 3 Schéma stanovenia prvkov v riečnych sedimentoch v atlase
Fig. 3 A scheme of elements determined in stream sediments



Tab. 1 Prehľad laboratórnych metód, detekčných limitov, typov rozkladu a analytických prístrojov

Fig. 1 A review of laboratory methods, detection limits, types of decomposition and analytical instruments

Prvok	Detekčný limit	Jednotka	Typ rozkladu	Analytická metóda	Špecifikácia prístroja
Al	0,01	%	Na ₂ O ₂ , HCl	ICP – AES	ARL 34000
As	0,1	mg.kg ⁻¹	HNO ₃ , HCl	HG – AAS	Spectr AA 20, Varian
B	5,0	mg.kg ⁻¹	Na ₂ O ₂	ICP – AES	Liberty 200, Varian
Ba	30,0	mg.kg ⁻¹	-	RFS	PW 1400, Philips
Be	0,1	mg.kg ⁻¹	Na ₂ O ₂	ICP – AES	Liberty 200, Varian
Bi	0,1	mg.kg ⁻¹	HNO ₃ , HCl	HG – AAS	Spectr AA 20, Varian
Ca	0,01	%	Na ₂ O ₂ , HCl	ICP – AES	ARL 34000
Cd	0,1	mg.kg ⁻¹	HNO ₃ , HF, HClO ₄	ICP – AES	ARL 34000
Ce	10,0	mg.kg ⁻¹	HNO ₃ , HF, HClO ₄	ICP – AES	Liberty 200, Varian
Co	1,0	mg.kg ⁻¹	HNO ₃ , HF, HClO ₄	ICP – AES	ARL 34000
Cr	5,0	mg.kg ⁻¹	Na ₂ O ₂	ICP – AES	Liberty 200, Varian
Cu	1,0	mg.kg ⁻¹	HNO ₃ , HF, HClO ₄	ICP – AES	ARL 34000
Fe	0,01	%	Na ₂ O ₂ , HCl	ICP – AES	ARL 34000
Ga	5,0	mg.kg ⁻¹	-	RFS	PW 1400, Philips
Hg	0,03	mg.kg ⁻¹	-	AAS	AMA 254
K	0,01	%	HNO ₃ , HF, HClO ₄	ICP – AES	Liberty 200, Varian
Li	1,0	mg.kg ⁻¹	HNO ₃ , HF, HClO ₄	ICP – AES	Liberty 200, Varian
Mg	0,01	%	Na ₂ O ₂ , HCl	ICP – AES	ARL 34000
Mn	0,001	%	Na ₂ O ₂ , HCl	ICP – AES	ARL 34000
Mo	0,2	mg.kg ⁻¹	HNO ₃ , HCl, MIBK	ICP – AES	Liberty 200, Varian
Na	0,01	%	HNO ₃ , HF, HClO ₄	ICP – AES	Liberty 200, Varian
Ni	1,0	mg.kg ⁻¹	HNO ₃ , HF, HClO ₄	ICP – AES	ARL 34000
P	0,01	%	HNO ₃ , HF, HClO ₄	ICP – AES	Liberty 200, Varian
Pb	5,0	mg.kg ⁻¹	HNO ₃ , HF, HClO ₄	ICP – AES	ARL 34000
Rb	5,0	mg.kg ⁻¹	-	RFS	PW 1400, Philips
Sb	0,1	mg.kg ⁻¹	HNO ₃ , HCl	HG – AAS	Spectr AA 20, Varian
Se	0,1	mg.kg ⁻¹	HNO ₃ , HCl	HG – AAS	Spectr AA 20, Varian
Sn	1,0	mg.kg ⁻¹	-	OAES	PGS 2, Zeiss
Sr	5,0	mg.kg ⁻¹	-	RFS	PW 1400, Philips
Ti	0,001	%	Na ₂ O ₂ , HCl	ICP – AES	ARL 34000
Tl	0,2	mg.kg ⁻¹	HNO ₃ , HBr, HClO ₄ , HCl,	ETA – AAS	Spectr AA 400, Varian
V	5,0	mg.kg ⁻¹	Na ₂ O ₂	ICP – AES	Liberty 200, Varian
W	5,0	mg.kg ⁻¹	Na ₂ O ₂	ICP – AES	Liberty 200, Varian
Zn	1,0	mg.kg ⁻¹	HNO ₃ , HF, HClO ₄	ICP – AES	ARL 34000
Zr	5,0	mg.kg ⁻¹	-	RFS	PW 1400, Philips
Y	5,0	mg.kg ⁻¹	-	RFS	PW 1400, Philips

Vysvetlivky:

ICP – AES	atómová emisná spektrometria s indukčne viazanou plazmou
HG – AAS	atómová absorpčná spektrometria s generáciou hydridov
RFS	röntgenfluorescenčná spektrometria
AAS	plameňová atómová absorpčná spektrometria
OAES	optická atómová emisná spektrometria
ETA – AAS	atómová absorpčná spektrometria s elektrotermickou atomizáciou

Obr. 2 Zoznam stanovovaných prvkov v riečnych sedimentoch

Fig. 2 A list of elements determined in stream sediments

[illegible]

sa v súčasnosti u nás i vo svete ešte len rozpracúva, možno spomenúť napr. sledovanie celkovej koncentrácie a foriem výskytu „klasických environmentálne významných prvkov“ As, Cd, Hg a Pb z dôvodu ich vysokej toxicity, ako aj procesov, ktoré vedú k tvorbe ich metaloorganických zlúčenín, často relevantných v potravinovom reťazci. Nutné bude aj štúdium biogeochemických procesov ovplyvňujúcich kolobeh a distribúciu prvkov v prírode – napr. kyslá depozícia, eutrofizácia prírodných vôd a pod. Z hľadiska zachovania, udržania a optimalizácie stavu životného a pracovného prostredia aj pre ďalšie generácie trvalou úlohou zostáva environmentálno-geochemický monitoring ako rozhodujúci a najpresvedčivejší nástroj na zisťovanie a hodnotenie antropogénnych vplyvov človeka na prírodné prostredia.

Another task that geochemistry will have to solve in the nearest future and that is currently just in a preparatory stage is the monitoring of the total concentrations and forms of occurrence of the classic environmentally important elements As, Cd, Hg and Pb because of their high toxicity and processes which give rise to their metallo-organic compounds, frequently affecting the food chain. Studies will have to pay attention also to the processes governing the circulation and distribution of elements in nature, such as acid deposition, eutrophization of natural waters, etc. The key and convincing tool to preserve and optimize the quality of the total and working environment for the next generations continues to be environmental-geochemical monitoring which provides and assesses information on the impacts of human activity on the environment.

3. METODIKA PRÁČ VZORKOVANIE

Pri geochemickom mapovaní, obzvlášť pri veľkých regionálnych mierkach, je potrebné vybrať na vzorkovanie taký geologický materiál, ktorý nielenže má vhodné geochemické vlastnosti, ale musí byť v rovnakej kvalite a aj viac-menej pravidelne vyvinutý v celom mapovanom území. Ďalšou veľmi dôležitou skutočnosťou, ktorú treba mať na zreteli, je zabezpečenie rovnakých podmienok odberu vzoriek počas celého obdobia prác a v celom mapovanom území.

Riečny sediment – jemnozrnný sediment akumulovaný pri vhodných podmienkach v povrchovom toku (potokov i riek), v prírodných podmienkach Slovenskej republiky (najmä pestrá a litofaciálne priestorovo premenlivá geologická stavba, relatívne silno členitý reliéf, približne rovnaké zastúpenie chemického i mechanického zvetrávania a pod.) – predstavuje z environmentálneho hľadiska zrejme najdôležitejšie geologické médium pre geochemické mapovanie. V riečnom sedimente s ohľadom na jeho genézu sa odráža na jednej strane zloženie geologického substrátu z materských hornín a pôd, na druhej strane vďaka jeho vysokej akumulačnej schopnosti sú v ňom sústredené prvky a látky z prestupujúcich podzemných a pretekajúcich povrchových vôd. Priemerná hustota riečnej siete Slovenska je $0,88 \text{ km.km}^{-2}$. Len v oblastiach rozsiahlych nížin, najmä Podunajskej nížiny, a na územiach budovaných vysoko priepustnými skrasovatenými vápencami mezozoika klesá až do hodnoty $0,1 \text{ km.km}^{-2}$, pri ktorej už je pomerne ťažké zabezpečiť požadovanú plánovanú hustotu odberu vzoriek riečnych sedimentov – 1 vzorka na 2 km^2 . V oblastiach nížin je však vybudovaná sieť zavlažovacích a odvodňovacích kanálov, a tak len v oblastiach krasových planín na východnom Slovensku (Silická a Plešivecká planina a pod.) prírodné podmienky neumožnili plne dosiahnuť projektovanú hustotu odberu vzoriek riečnych sedimentov. Vzorky riečnych sedimentov – ich celkový počet bol vyše 25 000 (vrátane kontrolných a opakovaných odberov) – sa odoberali v rokoch 1991–1995. Odber sa realizoval počas širšieho letného obdobia, majú až október, za stabilných klimatických podmienok pri priemerných a nižších hladinách vôd v povrchových tokoch. Jednotlivé vzorky sa odoberali do polyetylénových vrecúšok, podľa možností z čo najjemnejšieho ťovitého materiálu, a to minimálne z troch rôznych bodov v dĺžke toku cca 20 m, v celkovej hmotnosti 1–2 kg. V oblastiach, kde nebolo možné odobrať dostatočné množstvo ťovitej frakcie sedimentu, sa vzorka odoberala do dĺžky 100 m po toku a odoberalo sa aj väčšie množstvo vzorky, až do 5 kg. Každá odobraná vzorka riečného sedimentu mala svoj záznamový list, v ktorom boli zaznamenané evidenčné a lokalizačné údaje.

Evidenčné údaje pozostávali z:

- terénneho čísla, odvodeného z čísla mapového listu (1 : 50 000),
- laboratórneho čísla – analytické číslo vzorky vzrastajúce od 1 podľa doručenia a zaevidovania vzorky v laboratóriu,
- názvu organizácie a mena pracovníka, ktorý odoberal vzorku sedimentu,
- dátumu odberu vzorky.

Lokalizačné údaje pozostávali z:

- charakteru sedimentu (ťovitý, piesčitý, ...),
- opisu prítomnosti a charakteru antropogénnej kontaminácie,
- topografického opisu miesta odberu vzorky,
- opisu charakteru horninového prostredia v mieste odberu vzorky.

Úprava vzoriek

V prvom roku prác, v roku 1991, sa osobitne odoberala vzorka na stanovenie Hg, a to do polyetylénovej fľaštičky s objemom 0,2 l. Hlavná vzorka, odobieraná do polyetylénových vrecúšok, sa sušila pri teplote 40°C a vzorka na analýzu Hg pri izbovej teplote (cca 25°C). Vyhodnotenie výsledkov analýzy Hg, ale aj ďalších prvkov analyzovaných z hlavnej vzorky (sušenej pri teplote 40°C) a osobitnej vzorky na Hg (sušenej pri teplote cca 25°C) preukázalo, že neexistujú žiadne významné rozdiely v obsahu prvkov. Od roku 1992 sa už separátne odbery na ortuť nere realizovali a vzorky sa sušili pri teplote 40°C . Spôsob úpravy vzorky riečného sedimentu pred analýzou je zrejmy z obr. 1. Pri sušení, sitovaní a homogenizácii vzoriek sa používali výhradne nekovové zariadenia – sitá, misky, achátové misky – z nylonu, teflonu a achátu.

Chemické analýzy

V rámci Geochemického atlasu Slovenska sa v laboratóriách Geologického prieskumu, š. p., Spišská Nová Ves (od roku 1996 Geoanalytické laboratóriá Geologickej služby Slovenskej republiky) analyzovalo 36 chemických prvkov v jemnej frakcii riečnych sedimentov. Zoznam stanovovaných prvkov je uvedený na obr. 2. Obsah tália bol stanovený len v prvých 5 000 vzorkách sedimentov. Všetky výsledky boli pod detekčným limitom ($0,2 \text{ mg.kg}^{-1}$) použiteľ analytickej techniky, a preto sa obsah tohto prvku prestal ďalej sledovať. Prehľad analytických techník, ktoré sa aplikovali pre jednotlivé determinanty, poskytuje obr. 3 a tab. 1. V tejto tabuľke sú uvedené aj typy rozkladov, detekčné limity použitých metód a špecifikácia prístrojovej techniky použitej na analýzu.

Pri súčasnom rozvoji analytických inštrumentálnych techník faktorom určujúcim produktivitu, správnosť a spoľahlivosť analytických údajov je technika uvedenia tuhých látok do roztoku. Na kvantitatívne stanovenie sledovaných prvkov v tomto atlaste nebolo možné použiť len jeden spôsob rozkladu. Jednotlivé stanovené prvky boli rozložené kombináciou sintračného rozkladu a rozkladu zmesou minerálnych kyselín. Organické látky, ktorých obsah vo vzorkovom materiáli sa pohyboval až do 20 %, boli odstránené žiňaním pri teplote 580°C počas jednej hodiny, alebo sa vykonal predrozklad vzorky pomocou H_2O_2 . Laboratórne postupy na stanovenie jednotlivých prvkov, resp. skupín prvkov boli takéto:

3. TECHNIQUES USED SAMPLING

Geochemical mapping, notably at large regional scales, requires the selection of an optimum geological material to be sampled. The sampled material not only should have suitable geochemical properties, but also should be available more or less throughout the mapped area. Another very important fact that should be borne in mind is that equal sampling procedures must be used throughout the sampling campaign and all over the sampled area.

Stream sediment, i.e. fine-grained sediment accumulated under favourable conditions in channels of surface streams - brooks and rivers under Slovakia's natural conditions (mainly Slovakia's variegated and lithofacially-spatially variable geological structure, relatively rugged topography, roughly equal intensity of chemical and mechanical weathering, etc.) is presumably the most important geological medium for environmental geochemical mapping. With regard to its history, stream sediments reflect on the one hand the composition of geological material from parent rocks and soils and on the other hand, thanks to their high accumulation capacity, they concentrate elements and substances from percolating ground water and from flowing surface water.

The average density of water courses in Slovakia is 0.88 km.km^{-2} . In extensive lowlands, notably in the Danube Lowland, and in areas underlain by highly permeable karstified Mesozoic limestones the density is as little as 0.1 km.km^{-2} , which is rather insufficient for the planned sampling density of 1 sample per 2 km^2 . In lowlands, however, a network of man-made irrigation and dewatering canals can be sampled and therefore the projected density of stream sediment samples was not reached only in karst plateaux of eastern Slovakia (Silica and Plešivec plateaux, etc.). A total of 25,000 stream sediment samples (including check and duplicate samples) were collected between 1991 and 1995. The samples were collected during the broader summer period from May to October, under stable climatic conditions, at medium or low water levels in surface streams. Each sample was stored in a separate polyethylene bag. Where possible, 1.2 kg of the finest clay material were collected from at least three points over a distance of about 20 m along the stream. Where it was impossible to collect the sufficient amount of the clay fraction, the sample, up to 5 kg in weight, was collected over a distance of up to 100 m along the stream. Each collected stream sediment sample had its label with sample site identification. The site identification comprised a field number derived from the map sheet (at a scale of 50,000), a laboratory analytical number of sample in ascending order from 1 in order of reception and registration of the sample in the laboratory, the name of the organization and worker that collected the sample and the date of sampling. The geological data on the label included the character of the sediments (clayey, sandy, etc.), description of the presence and character of contamination by human activities, topographic site description and a description of the character of the rock environment in the sample site.

Sample preparation

In the first year of sampling, 1991, a separate sample was taken into a 0.2-l polyethylene bottle for the analysis of Hg. The main sample collected into a polyethylene bag was dried at 40°C and the sample for Hg analysis at a room temperature of about 25°C . Evaluation of the results of the analysis for Hg of the main sample and special Hg sample as well as that of other analysed elements proved that there were no significant differences in the contents of elements in the two respective samples and therefore since 1992 the separate samples for Hg analysis were no longer collected and all samples were dried at 40°C . The manner of preparation of stream sediment samples before analysis is illustrated in Fig. 1. The samples were dried, sieved and homogenized exclusively with nonmetallic tools - sieves, pans, mortars made of nylon, teflon and agate.

Chemical analyses

36 chemical elements in the fine fraction of stream sediments were analysed for the Geochemical Atlas of Slovakia in the laboratories of the Geological Exploration in Spišská Nová Ves (since 1996 Geoanalytical Laboratories of the Slovak Geological Survey). The analysed elements are listed in Fig. 2. The thallium content was determined only in the first 5,000 samples. Because all the analyses were below the detection limit (0.2 mg.kg^{-1}) of the analytical equipment used, the element was deleted from the list of analysed elements. A review of analytical techniques applied in respective determinations is in Fig. 3 and in Tab. 1. This table also gives the types of analyses, detection limits of the methods used and specifications of the analytical equipment employed.

Given the current development of analytical instrumental techniques, the productivity, accuracy and reliability of analytical data is controlled by the method used to dissolve solid matter. Qualitative elemental determinations for the Atlas required more than one way of dissolution. Respective elements to be determined were decomposed through a combination of sinter decomposition and decomposition in a mixture of mineral acids. Organic matter, whose content in samples attained up to 20 %, was removed by ignition at a temperature of 580°C during one hour or by H_2O_2 predecomposition. Laboratory procedures to determine individual elements and/or groups of elements were as follows.

Stanovenie Ca, Mg, Fe, Mn, Al, Ti

Vzorka riečného sedimentu bola rozložená sintráciou s Na_2O_2 v Pt tégliu pri teplote 490°C v čase 30 min. Po skončení sintrácie a vychladnutí sa obsah Pt téglika rozpustil v HCl (1+1). Sledované prvky boli stanovené metódou AES-ICP na simultánnom spektrometri firmy ARL 34 000. Použité chemikálie mali čistotu p. a. Súčasne s každou sériou vzoriek bol pripravený slepý pokus na použité chemikálie.

Na odstránenie rušivých fyzikálnych vplyvov spojených s rozprašovaním vzorky s vysokým obsahom rozpustených zložiek, transportom vzorky atď. bol použitý vnútorný štandard Cd. Tým sa získala zlepšená krátkodobá aj dlhodobá reprodukovateľnosť. Analytický signál bol vyhodnotený technikou kalibračnej krivky. Presnosť a správnosť stanovenia sa testovala na čínskych certifikovaných referenčných materiáloch riečnych sedimentov GBW 07309, 07310, 07312.

Stanovenie Na, K, Li, Ce, P

Sledované prvky boli stanovené po rozklade vzorky (0,5 g) so zmesou kyselín HF a HClO_4 (10+1). Po opakovanom odparení kyselín bol pridaný nasýtený roztok H_3BO_3 , roztok sa odparil a odparok rozpustil s HNO_3 (1+1). Roztok sa kvantitatívne preniesol do 50 ml odmernej banky. Z takto pripraveného roztoku sa stanovili Na, K, Li, Ce a P metódou AES-ICP na sekvenčnom spektrometri Liberty 200 firmy Varian.

Stanovenie Be, B, Cr, V, W

Na kvantitatívny prechod uvedených prvkov do roztoku sa použil rozklad sintráciou s Na_2O_2 pri teplote 490°C počas 1 hodiny. Sintračný koláč bol rozpustený v destilovanej vode. Kvantitatívny obsah prvkov sa stanovil metódou AES-ICP Liberty 200 firmy Varian.

Stanovenie Cu, Pb, Zn, Ni, Co, Cd

Rozklad vzorky riečného sedimentu na stanovenie uvedených prvkov sa urobil v teflonovej miske so zmesou kyselín HF a HClO_4 . Po opakovanom odparení s HF bol odparok rozpustený za tepla v HNO_3 (1+1). Po odparení kyselín sa roztok kvantitatívne preniesol do 50 ml odmernej banky. Z takto pripraveného roztoku sa stanovili Cu, Pb, Zn, Ni, Co a Cd metódou AES-ICP.

Stanovenie Mo

Molybdén bol stanovený po rozklade vzorky zmesou minerálnych kyselín. Navážka vzorky (1 g) bola rozložená zmesou HCl a HNO_3 (3+1). Po odparení roztoku na pieskovom kúpeli sa zvyšok v kadičke rozpustil v 0,5 M HCl . Mo sa extrahoval do MIBK a po odparení rozpúšťadla sa obsah kadičky za tepla rozpustil v HNO_3 (1+1). Po kvantitatívnom prenesení obsahu kadičky do odmernej banky sa Mo stanovil metódou AES-ICP, Liberty 200 firmy Varian s ultrazvukovým rozprašovačom firmy CETAC.

Stanovenie As, Bi, Sb, Se

Vzorka sedimentu bola po odstránení organických látok s H_2O_2 rozložená zmesou kyselín HCl a HNO_3 (3+1). Nezreagovaný podiel HNO_3 bol odstránený pridaním vodného roztoku močoviny. Uvedené prvky boli stanovené metódou AAS s hydridovou generáciou. Hydridy As a Sb boli generované po redukcii As^{5+} a Sb^{5+} na As^{3+} a Sb^{3+} s vodným roztokom KI, hydridy Se a Bi priamo zo zásobného roztoku vzorky.

Stanovenie Ba, Ga, Rb, Sr, Y, Zr

Uvedené prvky boli stanovené metódou RFS. Navážka 5 g zhomogenizovanej vzorky sa zmiešala s 1 g vosku a tlakom 250 Mpa sa vylišovala tableta s priemerom 40 mm. Obsah jednotlivých prvkov bol stanovený pomocou súboru kalibračných štandardov. Pri metóde RFS intenzita čiar ovplyvňujú všetky ostatné prvky v matici. Na odstránenie týchto vplyvov bol použitý Jungov model, ktorý matematicky eliminuje interferencie. Signál bol vyhodnotený z kalibračnej krivky.

Stanovenie Tl

Vzorka sedimentu bola rozložená v platinovej miske zmesou kyselín HNO_3 a HF (1+2) a odparená. Tento proces sa opakoval s HF , s HF a HClO_4 (2+1) a dvakrát s HBr obohatenou brómom. Tálum bolo stanovené po extrakcii do MIBK metódou AAS s elektrotermickou atomizáciou (ETA).

Stanovenie Hg

Ortuť bola stanovená na jednouchelovom analyzátore AMA-254. Stanovenie je založené na termooxidačnom rozklade vzorky a nasledujúcim zachytení pár ortuti na amalgátore. Krátkodobým zahriatím amalgátora bola uvoľnená ortuť vedená prúdom kyslíka do meracej kyvety. Nameraný absorbančný signál bol vyhodnotený metódou kalibračnej krivky.

Stanovenie Sn

Vzorka s navážkou 0,1 g bola zmiešaná s 0,1 g spektrálnej prísady (Li_2CO_3 a C) a exponovala sa na fotografickú platňu. Na dosiahnutie lepšej správnosti výsledkov bol použitý vnútorný porovnávaci prvok Ge. Sčernenie bolo vyhodnotené na mikrodenziometri metódou kalibračnej krivky.

Relevantnosť získaných údajov zabezpečoval 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.

Ca, Mg, Fe, Mn, Al, Ti determinations

Stream sediment samples were decomposed by Na_2O_2 sintration in a Pt crucible at a temperature of 490°C during 30 minutes. After the sintration had been completed and the sample cooled down, the content of the crucible was dissolved in HCl (1+1). The elements were determined by the AES-ICP method on an ARL 34 000 simultaneous spectrometer. The chemicals used had a p.a. purity. Chemicals for each series of samples were blind tested.

An internal Cd standard was used to eliminate physical noise due to the spraying of samples with a high content of dissolved components, sample transport, etc. This practice improved short- as well as long-term reproducibility. The analytical signal was evaluated by the calibration-curve technique. The accuracy and precision of the determinations was tested on the Chinese certified stream sediment reference materials GBW 07309, 07310 and 07312.

Na, K, Li, Ce, P determinations

0.5 g of a sample was dissolved in a mixture of the acids HF and HClO_4 (10+1). After a repeated evaporation of the acids, a saturated H_3BO_3 solution was added, the solution was evaporated and the residue was dissolved in HNO_3 (1+1). The solution was quantitatively transferred into a 50 ml volumetric flask. Na, K, Li, Ce, P in this solution were determined by the AES-ICP method on a Liberty 200 sequence spectrometer manufactured by the company Varian.

Be, B, Cr, V, W determinations

In order to facilitate their quantitative dissolution, the elements were decomposed by Na_2O_2 sintration at a temperature of 490°C during one hour. The sintration cake was dissolved in distilled water. The quantitative contents of the elements were determined by the AES-ICP method on Varian's Liberty 200 spectrometer.

Cu, Pb, Zn, Ni, Co, Cd determinations

Samples for the determination of these elements were decomposed with a mixture of the acids HF and HClO_4 in a teflon bowl. After a repeated evaporation with HF , the residue was dissolved in warm HNO_3 (1+1). Then the acids were evaporated and the solution was quantitatively transferred into a 50-ml volumetric flask. Cu, Pb, Zn, Ni, Co and Cd were determined with the AES-ICP method.

Mo determination

Molybdenum was determined after the decomposition of samples with a mixture of mineral acids. 1 g of a sample was decomposed with a mixture of HCl and HNO_3 (3+1). After the evaporation of the solution in a sand bath, the residue in the beaker was dissolved in 0.5 M HCl . Mo was extracted into MIBK and after the solvent was evaporated the content of the beaker was dissolved in warm HNO_3 (1+1). The content of the beaker was transferred into a volumetric flask and the Mo concentration was determined with the AES-ICP method on Varian's Liberty 200 instrument with a CETAC ultrasound sprayer.

As, Bi, Sb, Se determination

After removal of organic matter by H_2O_2 , the sample was decomposed by a mixture of the acids HCl and HNO_3 (3+1). The unreacted HNO_3 was removed by the addition of water solution of urea. The elements in question were determined by the AAS method with hydride generation. As and Sb hydrides were generated after reduction of As^{5+} and Sb^{5+} to As^{3+} and Sb^{3+} by KI water solution; Se and Bi hydrides directly from the reserve solution of the sample.

Ba, Ga, Rb, Sr, Y, Zr determination

These elements were determined by the RFS method. 5 g of sample were homogenized, mixed with 1 g of wax and pressed under a pressure of 250 MPa into a tablet 40 mm in diameter. The contents of respective elements were determined by means of a set of calibration standards. By the RFS method, the intensity of lines is affected by all other elements in the matrix. These interferences were mathematically eliminated by the Jung's model. The signal from the calibration curve was evaluated.

Tl determination

The sediment sample was decomposed in a Pt crucible by a mixture of the acids HNO_3 and HF (1+2) and evaporated into smoke. The evaporation was repeated with HF , with HF and HClO_4 (2+1) and twice with HBr enriched with bromine. Thallium was determined after extraction into MIBK by the AAS method with electrothermic atomization (ETA).

Hg determination

Mercury was determined on an AMA-254 single-purpose analyser. The determination was preceded by the thermo-oxidation decomposition of the sample and the interception of Hg vapours on an amalgamator. The mercury was released from the amalgamator by brief heating and carried by an oxygen flow into a measuring cylinder. The measured absorption signal was evaluated by the calibration curve method.

Sn determination

A 0.1-g sample was mixed with 0.1 g of a spectral admixture (Li_2CO_3 and C) and exposed on a photographic plate. Ge was used as an internal comparing standard to improve the accuracy of the determination. Blackness was evaluated on a microdenziometer by the calibration curve method.

The relevance of the determinations was ensured by an analytical quality assurance (AQA) system corresponding to the European standards of the series EN 45,000 and to the principles of good laboratory practice. The AQA system involves the selection

Analytické metódy a kalibračné postupy použité v laboratóriu korešpondovali s medzinárodne uznávanými štandardmi. Metrologická nadväznosť kalibračných postupov sa zabezpečila prostredníctvom certifikovaných referenčných materiálov GBW-07309, 07310, 07312; STDS-2, STDS-4 a Buffalo river sediment 2704. Referenčné materiály sa analyzovali s každou sériou vzoriek.

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.

Kontrola kvality analytických údajov sa priebežne počas celého trvania laboratórnych prác realizovala na dvoch úrovniach, a to ako interná a externá kontrola.

Interná kontrola správnosti a presnosti analytických výsledkov bola zabezpečená analýzou – opakovaných vzoriek, šifrovaných vzoriek, interných referenčných materiálov a certifikovaných referenčných materiálov.

Externá kontrola analýz pozostávala z medzilaboratórnych analýz vzoriek sedimentov, z analýz certifikovaných referenčných materiálov a z analýz paralelných vzoriek, zadávaných jednak nezávislou skupinou analytikov, jednak riešiteľom projektu.

Z výsledkov externých kontrolných analýz riadených a vyhodnocovaných nezávislou skupinou analytikov vyplynula počas celej etapy laboratórnych prác veľmi dobrá zhoda výsledkov z hľadiska ich presnosti a správnosti. Celkovo úplná zhoda výsledkov sa zistila v 57 % kontrolných analýz, pri 17 % výsledkov bola zaznamenaná čiastočná zhoda a v prípade 26 % kontrolných výsledkov bola zaznamenaná hodnota nevýznamne mimo intervalu spoľahlivosti.

Výsledky interných (710 vzoriek) a externých (327 vzoriek) kontrolných analýz zadávaných riešiteľom projektu (analyzovaných ako zašifrované paralelné vzorky) sú uvedené v tab. 2. Vyhodnotené sú zvlášť výsledky interných a externých kontrolných vzoriek. Externé kontrolné analýzy sa vykonávali v EL, s. r. o., Spišská Nová Ves. Kvalita analytických výsledkov bola vyhovujúca vo všetkých sledovaných prvkoch. Vo všetkých sledovaných prípadoch viac ako 80 % kontrolných analýz nepresahovalo povolenú toleranciu koncentračného rozsahu, limitovanú jednak relatívnou odchýlkou v %, jednak absolútnou odchýlkou v mg.kg⁻¹ a %. Z hodnotených 34 prvkov bola zaznamenaná zhoda výsledkov nad 90 % pri 30 prvkoch v prípade interných kontrolných vzoriek a pri 29 prvkoch v prípade externých kontrolných vzoriek.

Zhromažďovanie údajov

Všetky údaje o vzorkách riečnych sedimentov – lokalizačné, popisné údaje a chemické analýzy – boli priebežne uchované v programe bázy dát Access. Správnosť všetkých údajov vrátane digitalizácie bola pred definitívnym odsúhlasením bázy dát podrobná dvojstupňovej kontrole dvoma nezávislými pracovníkmi. Kontrolovali sa popisné topografické lokalizačné údaje, označenia miest odberov vzoriek na topografických mapách a správnosť digitalizácie (súradnicový systém JTSK). Na záver po kontrole a predbežnom štatistickom spracovaní údajov boli zo súboru vylúčené vzorky s extrémne odľahlým obsahom prvkov. Išlo výlučne o vzorky z oblastí výustenia výtokov vôd zo štôlní do povrchových tokov, resp. o intenzívne lokálne zdroje antropogénnej kontaminácie.

Štatistické spracovanie údajov a prezentácia výsledkov

Na spracovanie geochemického atlasu riečnych sedimentov Slovenskej republiky sa použilo 24 432 vzoriek, čo pri 35 stanovovaných chemických prvkoch predstavuje vyše 850 000 individuálnych údajov. Práca s bázami dát sa realizovala na osobných počítačoch (PC) s použitím softvérových celkov MADAM-G – monoprvkové mapy, EXCEL, verzia 5.0 a Statistica – popisná a multivariačná štatistika, Quatro Pro, verzia 5.0 – tvorba histogramov. Údaje získané pri geochemickom výskume riečnych sedimentov Slovenskej republiky sú prezentované formou plošného modelu distribúcie prvku v mierke 1 : 1 000 000. Podľa dosiahnutých analytických výsledkov sa používali dva základné spôsoby grafického znázornenia, a to plošné farebné mapy (viac ako 50 % analytických výsledkov nad detekčným limitom) a bodové mapy (viac ako 50 % analytických výsledkov pod detekčným limitom). V prípade plošných máp, kde viac ako 10% analytických výsledkov nedosahovalo detekčný limit, sa miesta odberu s obsahom prvku pod detekčným limitom znázornili bodovou značkou. Pri konštrukcii máp a pri všetkých ďalších matematicko-štatistických výpočtoch je obsah prvkov pod hodnotami detekčných limitov konvenčne nahradený 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 vypočítaná príslušná hodnota obsahu prvku z prvotných analytických údajov, z nepravidelnej odberovej siete (1 vzorka na 2 km²). Výpočet prebieha v dvoch krokoch. V prvom kroku sa pre každý štvorec vyrátajú vážené priemery na základe inverzných vzdialeností (1/D²) od centra tohto štvorca k najbližším 20 vzorkám. V druhom kroku výpočtu sa obsah v jednotlivých štvorcov lokalne vyhladzuje metódou kruhového priemeru, pričom do výpočtu vstupujú hodnoty deviatich susediacich štvorcov.

Na znázornenie rozpätia koncentrácie je použitá 14-stupňová farebná škála. Intervaly jednotlivých tried sú zadávané pomocou percentilov vypočítaných z analytických údajov. Jednotlivé znázorňované triedy predstavujú obsah týchto percentilov: 1., 5., 10., 20., 30., 40., 50., 60., 70., 80., 90., 95., a 99. V prípade, keď hodnoty dvoch alebo viacerých susedných percentilov sú rovnaké, znázornené intervaly koncentračného rozpätia vznikli spojením percentilov s rovnakým obsahom prvkov.

Ide najmä o prvky, v ktorých viacero spodných percentilov predstavuje hodnoty pod detekčným limitom (Cd, Mo, Se, Sn – spojený 1., 5. a 10. percentil, Bi – spojený 1. a 5. percentil) a o prvky, v ktorých najmä kvôli ich nízkemu obsahu vo viacerých prí-

of reliable methods, use of calibrated analytical instruments and certified reference materials for the calibration of analytical instruments, internal checks of regulatory diagrams, external checks by means of the analysis of check samples and an external audit of the analytical procedures used and of the internal quality control system of the laboratory. The entire system was designed and organized by an independent team of analysts. The analytical techniques and calibration procedures used in the laboratory complied with internationally accepted standards. Metrologic comparability of the calibration procedures used was ensured by means of certified reference materials GBW-07309, 07310, 07312; STDS-2, STDS-4 and Buffalo river sediment 2704. The reference materials were analysed with each series of samples. The regulatory diagrams, which were used in the internal quality control of the laboratory, were regularly checked by an external audit and throughout the laboratory campaign only exceptionally were found to exceed the regulatory limits. In that case the method was immediately recalibrated.

The quality of the analytical data was checked continuously throughout the laboratory campaign in two levels - as internal and external checks.

The internal checks of the accuracy and precision of the analytical determinations involved analyses of sample duplicates, coded samples, internal reference materials and certified reference materials

The external checks of the analyses comprised analyses of sediment samples in other laboratories, analyses of certified materials and analyses of duplicate samples supplied either by the independent team of analysts or by the project leader.

Throughout the laboratory campaign, the external check analyses controlled and evaluated by the independent team of analysts corresponded very well to the original laboratory analyses in accuracy and precision. 57 % of the check analyses yielded results completely identical with the original ones, 17 % were partly identical and 26 % of the check analyses indicated a difference slightly exceeding the confidence level. The results of internal (710 samples) and external (327 samples) analyses ordered by the project leader (analysed as coded duplicate samples) are given in Tab. 2. The results of internal and external analyses are assessed separately. The external analyses were made in EL s.r.o. Spišská Nová Ves. The quality of the analyses of all elements was satisfactory. More than 80 % of check analyses of any element did not exceed the permitted error in concentration which was defined as a relative deviation in % and as an absolute deviation in mg.kg⁻¹ and %. Of the 34 analysed elements, 30 yielded more than 90 % of equal results of internal check analyses and 29 of external check analyses.

Collecting data

All data on the stream sediment samples, sample locations and descriptions as well as chemical analyses were continuously stored in the database programme Access. Before final approval, the accuracy of all data including digitalization underwent a two-level inspection by two mutually independent employees. The inspection focused on the sample-location topographic data, sample sites marked in topographic maps, and the accuracy of digitalization (JTSK coordinate system). After the inspection and preliminary data processing, samples with extremely high or low elemental contents were excluded from the sample population. All the excluded extreme contents were caused by inflows of mine waters from adits into surface streams or by intensive contamination by human activities.

Statistical data processing and results presentation

A total of 24,432 samples were used to compile the Geochemical Atlas of the Slovak Republic. The contents of 35 chemical elements were determined in each sample, which gives a total of 850,000 individual data. The databases were compiled on personal computers equipped with the software programmes MADAM-G - single-element maps, EXCEL 5.0 and Statistica - descriptive and multivariate statistics, Quatro Pro 5.0 - histogram compilation. The data obtained during the geochemical survey of Slovakia's stream sediments are presented in an areal model of elemental distribution at a scale of 1 : 1,000,000. With regard to the analytical results, two main ways of graphic presentation were used, namely areal colour maps (when over 50 % of analytical determinations exceeded detection limit) and point maps (when over 50 % of analytical determinations were below detection limit). In those areal maps where more than 10 % of analytical determinations were below the detection limit, the below-limit sample sites were marked by a dot. In the map compilation and in all major mathematic-statistical calculations the elemental contents below the detection limit are replaced with one half of the detection limit.

Areal maps

The basic constituent of an areal single-element map is a square with a side 1-mm long representing an area of 1 km². In each square, the average content of each element was calculated from the primary analytical data distributed on an irregular sampling grid (1 sample per 2 km²). The calculation involved two steps. In the first step, weighted averages were calculated from inverse distances (1/D²) between the square centre and the 20 nearest samples. In the second step, the contents of respective squares were locally smoothed by the moving average method using the values in the nine adjacent squares. The concentration ranges are illustrated with a 14-shade colour scale. The intervals of the respective classes are expressed by means of percentiles calculated from the analytical data. The respective illustrated classes represent the 1st, 5th, 10th, 20th, 30th, 40th, 50th, 60th, 70th, 80th, 90th, 95th and 99th percentiles. If the values of two or more successive percentiles were equal, the illustrated intervals of concentration ranges were formed by putting together percentiles with equal elemental contents. This was the case mainly with elements whose several lower percentiles were below the detection limit, namely: Cd, Mo, Se, Sn with combined 1st, 5th and 10th percentiles, Bi with combined 1st and 5th

Tab. 2 Zhodnotenie interných a externých kontrolných analýz

Celkový počet analyzovaných vzoriek		24 555	
Počet interných kontrolných vzoriek		710	2,9%
Počet externých kontrolných vzoriek		327	1,3%
Prvok	Koncentračný rozsah %	Vyhovujúce analýzy v %	
		IK	EK
Al	0,01-15	98,59	94,64
Ca	0,01-35	96,20	91,40
Fe	0,01-30	97,47	97,25
K	0,01-5	96,77	95,72
Mg	0,01-8	98,17	92,36
Mn	0,001-3	98,73	98,78
Na	0,01-5	97,32	96,97
P	0,01-4	99,18	99,09
Ti	0,001-3	99,02	99,69
mg.kg⁻¹			
As	0,1-5 500	88	89,3
B	5-1 100	98,9	100
Ba	30-30 000	95,5	92,36
Be	0,1-23	98	96,94
Bi	0,1-170	96,5	99,08
Cd	0,1-100	96,1	96,1
Ce	10-650	98,45	97,25
Co	1-130	98,2	96,61
Cr	5-6 000	96,3	93,58
Cu	1-10 000	86,2	86,16
Ga	5-130	98,27	98,47
Hg	0,03-1 700	96,5	95,11
Li	1-200	99,02	98,47
Mo	0,2-18	94,4	93,88
Ni	1-2 000	95,92	95,4
Pb	5-2 000	93,38	88,08
Rb	5-200	98,74	97,55
Sb	0,1-3 600	88,2	95,11
Se	0,1-4,5	96,65	99,64
Sn	1-550	97,2	96,3
Sr	5-1 200	98,6	96,3
V	5-700	98,45	99,69
Y	5-150	99,16	99,08
Zn	1-3 500	86,9	81,65
Zr	5-4 000	94,1	85,94

Poznámka: IK, EK – interné a externé kontrolné vzorky.

Tab. 2 Evaluation of internal and external check analyses

Total number of analysed samples		24,555	
Number of internal check samples		710	2.9%
Number of external check samples		327	1.3%
Element	Concentration range %	Satisfactory analyses in %	
		IC	EC
Al	0.01-15	98.59	94.64
Ca	0.01-35	96.20	91.40
Fe	0.01-30	97.47	97.25
K	0.01-5	96.77	95.72
Mg	0.01-8	98.17	92.36
Mn	0.001-3	98.73	98.78
Na	0.01-5	97.32	96.97
P	0.01-4	99.18	99.09
Ti	0.001-3	99.02	99.69
mg.kg⁻¹			
As	0.1-5 500	88	89.3
B	5-1 100	98.9	100
Ba	30-30 000	95.5	92.36
Be	0.1-23	98	96.94
Bi	0.1-170	96.5	99.08
Cd	0.1-100	96.1	96.1
Ce	10-650	98.45	97.25
Co	1-130	98.2	96.61
Cr	5-6 000	96.3	93.58
Cu	1-10 000	86.2	86.16
Ga	5-130	98.27	98.47
Hg	0.03-1 700	96.5	95.11
Li	1-200	99.02	98.47
Mo	0.2-18	94.4	93.88
Ni	1-2 000	95.92	95.4
Pb	5-2 000	93.38	88.08
Rb	5-200	98.74	97.55
Sb	0.1-3 600	88.2	95.11
Se	0.1-4.5	96.65	99.64
Sn	1-550	97.2	96.3
Sr	5-1 200	98.6	96.3
V	5-700	98.45	99.69
Y	5-150	99.16	99.08
Zn	1-3 500	86.9	81.65
Zr	5-4 000	94.1	85.94

Note: IC, EC - internal and external check samples.

padoch sú hodnoty susedných percentilov rovnaké (Se – spojené sú 20. a 30., 40. a 50., 60. a 70. percentil; Sn – 20. až 50., 60. a 70. percentil; Bi – 10. až 30., 40. až 60., 70. a 80. percentil; Cd – 20. až 40., 60. a 70. percentil; Sb – 5. a 10., 30.– 40. percentil; P – 5. a 10., 50. a 60. percentil a Mo – 40. a 50. percentil). Rozsah koncentrácie znázornený farbou na mape a legenda k mape v takýchto spojených intervaloch sú vyjadrené farbou pre najnižší znázorňovaný percentil.

Bodové mapy

Bodová mapa bola použitá len v prípade volfrámu, ktorého obsah ako jediného z analyzovaného súboru prvkov bol vo viac než 50 % prípadov pod hranicou stanoviteľnosti použitej analytickej metódy. Veľkosť krúžku na bodovej mape vyjadruje koncentráciu daného prvku. Znázornený je len obsah prevyšujúci detekčný limit. Použitých je 6 intervalov koncentračného rozpätia jednotlivých tried. Spodný interval je uzavretý hodnotou detekčného limitu. Horný interval je otvorený. Hranice tried sú zadané empiricky, s ohľadom na geochemické vlastnosti prvku, charakter jeho celkovej distribúcie a platné environmentálne normatívy.

Základné štatistické spracovanie

Pre každý prvok sú z celého súboru (24 432 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 a hodnoty 25., 75. a 95. percentilu. Pri každom prvku sa uvádza detekčný limit a počet nameraných hodnôt pod detekčným limitom. Distribúcia koncentrácie prvkov je udaná v aritmetickej stupnici. Pre každý prvok je uvedených 30 tried, a to pre makroprvky (vyjadrené v %) z celého súboru hodnôt a pre mikroprvky (vyjadrené v mg.kg⁻¹) bez posledného percentilu.

percentiles as well as elements whose several adjacent percentiles displayed equal values largely due to their low contents: the combined percentiles of Se were 20th and 30th, 40th and 50th, 60th and 70th; Sn 20th to 50th, 60th and 70th; Bi 10th to 30th, 40th to 60th, 70th and 80th; Cd 20th to 40th, 60th and 70th; Sb 5th and 10th, 30th and 40th; P 5th and 10th, 50th and 60th and those of Mo 40th and 50th. The combined intervals of the concentration ranges distinguished by colour on the map and in the map's legend are marked by the colour for the lowest illustrated percentile.

Point maps

A point map was compiled only for tungsten, the only analysed element whose contents were below the detection limit of the analytical method used in more than 50 % of the samples. The size of individual circles in the point map corresponds to the concentration of a given element. Only the contents exceeding the detection limit were illustrated in the map. Six concentration classes were used. The lower limit of the lowest interval is equal to the detection limit. The highest interval has no upper limit. The boundaries between the respective classes were determined empirically with regard to tungsten's geochemical properties, its distribution pattern and valid environmental standards.

Basic statistical processing

Basic statistical parameters were calculated from primary analytical data for each element from the total set of 24,432 samples. The parameters include arithmetic mean with standard deviation and probability at the 95 % confidence level, median, geometric mean, minimum and maximum values and 25th, 75th and 95th percentiles. The detection limit and the number of measured values below the detection limit are given for each element. The distribution of elemental concentrations is expressed in an arithmetic scale. 30 classes have been determined for each element. The classes for macroelements (given in %) cover the entire spectrum of values, whereas in the microelement classes (expressed in mg.kg⁻¹) the last percentile is missing.

LITERATÚRA / REFERENCES

Alloway, B. J., 1990: Heavy metals in soils. Blackie: USA and Canada: Halsted Press, 339 p.

Babčan, J. a Ševc, J., 1994: Mercury (Hg II) in systems with natural organic matter. Ekológia. Bratislava, 199-205 s.

Backman, B., Bodiš, D., Lahermo, P., Rapant, S. a Tarvainen, T., 1998: Application of a groundwater contamination index in Finland and Slovakia. Environ. Geol. 36 (12), 55-64 p.

Baudo, R., Giesy, J. a Muntau, H., 1990: Sediments: Chemistry and Toxicity of In-Place Pollutants. Lewis publishers, INC. (Michigan), 405 p.

Bodiš, D., Babiaková, G., Rapant, S., Rončák, P. a Závodský, D., 1995: Mapping critical loads: Natural waters of Slovakia. Slovak Geol. Mag. 1-97, 37-52 p.

Bodiš, D. a Rapant, S., 1995: Smernica pre zostavovanie geochemických máp riečnych sedimentov. GS SR, MŽP SR, Bratislava.

Bouška, V., Jakeš, P., Pačes, T. a Pokorný, J. 1980: Geochemie. Academia. Praha, 555 s.

Cambel, B. a Jarkovský, J., 1969: Geochemistry of Pyrrhotite of Various Genetic Types. Univerzita Komenského, Bratislava, 333 s.

Clarke, F. W., 1924: Data of Geochemistry. U. S. Geol. Survey Bull. (Washington), 770s.

Daniel, J., Lučiviansky, L. a Sterz, M., 1997: Geochemical Atlas of the Slovak Republic, Natural Radioactivity. Geol. Surv. Slovak Republic, 86 p.

Fergusson, J. E., 1990: The heavy elements: Chemistry, environmental impact and health effects. Pergamon Press, 614 p.

Fersman, A. E., 1933-1939: Geochemija I. -IV. – Goschimtechizdat. Leningrad.

Förstner, U. a Wittmann, G. T. W., 1979: Metal pollution in the aquatic environment. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.

Förstner, U. a Wittmann, G. T. W., 1979: Metal Pollution in the Aquatic Environment. Springer-Verlag. Berlin Heidelberg New York, 486 p.

Franko, O., Gazda, S. a Michalíček, M., 1975: Tvorba a klasifikácia minerálnych vôd Západných Karpát. GÚDŠ, Bratislava, 230 s.

Garrels, R. M., 1960: Mineral equilibria at low temperatures and pressures. Happer and Brothers. New York, 254 s.

Garrels, R. M. a Christ, C. L. 1965: Solution, minerals and equilibria. Harper & Row, Publishers. New York, 450 s.

Goldberg, V. M. a Gazda, S., 1984: Hidrogeologičeskije osnovy ochrany podzemnykh vod od zagraznenija. Izd. NEDRA, Moskva.

Haslam, H. W., (Eds.) 1991: Regional geochemistry of the East Grampians area. British Geological Survey. (Nottingham), 95 s.

Helting, D., Rothe, P. Förstner, U. a Stoffers, P., (Eds.) 1990: Sediments and Environmental Geochemistry. Selected Aspects and Case Histories. Springer-Verlag. Berlin Heidelberg, 371 p.

Henrikson, A., Kämäri, J., Posch, M. a Wialnder, A., 1992: Critical loads of acidity: Nordic Surface Waters. Ambio 21, 356-363 s.

Kadūnas, V., Budavičius, R. Gregorauskiene, V. Katinas, V. Kliaugiene, E., Radzevičius, A. a Taraškevičius, R. 1999: Geochemical Atlas of Lithuania. Geol. Surv. of Lithuania. Geolog. Institute (Vilnius), 162 p.

Khun, M., 1998: Medicínska geochémia. Abstrakty: Environmentálna geochémia. GS SR, Bratislava, 20-22 s.

Koljonen, T., (eds.) 1992: The Geochemical Atlas of Finland, part 2: Till. Geological Survey of Finland, Espoo (Helsinki), 218 p.

Krauskopf, K. B., 1979: Introduction to geochemistry (2nd ed.). McGraw Hill Book Comp., New York, 617 s.

Lis, J. a Pasieczna, A., 1995: Geochemical Atlas of Poland. Polish Geological Institute (Warsaw), 72 p.

Marsina, K., Kohút, M., Lexa, J., Vozárová, A. a Janák, M., 1997: Geochemical Atlas of the Slovak Republic, Rocks. Slovak Geol. Mag. 1-97, 27-36 s.

Marsina, K. a Lexa, J., 1995: Metodika zostavovania máp geochemických typov hornín v mierke 1:50 000. Manuskript, GS SR, Bratislava, 16 s.

Mrňa, F., 1991: Užitá geochemie. Academia Praha, 418 s.

Pačes, T., 1983: Základy geochemie vod. Academia. Praha, 300 s.

Rapant, S. a Bodiš, D., 1995b: Chemical time bombs – proposed method for presentation. Slovak Geol. Mag. 1-95, 65-69 s.

Rapant, S., Bodiš, D., Mackových, D., Mjartanová, H., Čížek, V. a Pramuka, S., 1998: Zhodnotenie potenciálneho vplyvu geochemického prostredia na zdravotný stav obyvateľstva v oblasti SGR. Projekt regionálnej geológie. GS SR, Bratislava.

Rapant, S., Rapošová, M., Bodiš, D., Marsina, K. a Slaninka, I., 1999: Environmental-geochemical mapping program in the Slovak Republic. Jurnal of Geochemical Exploration, 151-158 s.

Rapant, S., Vrana, K. a Bodiš, D., 1997: Geochemical Atlas of the Slovak Republic, Groundwater. Monogr. Geol. Surv. Slovak Republic, 127 p.

Stumm, W. a Morgan, J. J., 1970: Aquatic chemistry. John Wiley and Sons. New York, 383 s.

Thalmann, F., Schermann, O., Schroll, E. a Hausberger, G., 1989: Geochemical Atlas of the Republic of Austria. Geologische Bundesanstalt (Vienna), 141 p.

Thornton, I., 1983: Applied environmental geochemistry. Academy Press, London.

Vrana, K., 1991: Výskum geologických faktorov životného prostredia. Vedecko-technický projekt, Manuskript, GÚDŠ, Bratislava.

4. PREHLAD GEOLOGICKEJ STAVBY

Územie Slovenskej republiky je budované alpínskym pásmovým pohorím Západných Karpát. Ich geografická hranica na západe sa kladie do údolia Dunaja, ale geologicky zreteľnejšia hranica medzi Východnými Alpami je depresia západne od Hundsheimských vrchov, tzv. karnuntská brána. Hranica s Východnými Karpatmi sa konvenčione kladie do údolia rieky Uh. Severná hranica Západných Karpát je daná erozívnym, zväčša morfológicky zreteľným okrajom alpínskych príkrovov ležiacich na karpatskom predpolí na Morave a v Poľsku. Južná hranica je menej zreteľná, lebo na vnútornom okraji Západných Karpát sú vyvinuté rozsiahle nížiny vnikajúce hlboko do horskej sústavy. Morfológicky nápadný je severný okraj Veľkej panónskej nížiny na juh od Bukových hôr a Matry, a preto je vhodné tieto horské skupiny zaradiť k Západným Karpatom, čo zodpovedá aj ich geologickej stavbe.

Stavba Západných Karpát je zonálna. Mezozoické a terciérne formácie v oblúkovite usporiadaných pásmach sú produktom zložitej tektonickej transformácie kvalitatívne a časovo odlišných sedimentárnych bazénov do vrásovo-príkrovových sústav, do ktorých boli pojaté niekedy len sedimentárne výplne, inokedy aj ich pôvodný podklad. Varísky konsolidovaný podklad v predpolí Karpát a karpatská terciérna predhlbeň na slovenskom území nie sú obnažené.

Podľa veku vzniku alpínskej príkrovej stavby sa Západné Karpaty členia na vonkajšie – s neoalpínsky vyformovanými príkrovmi – a na vnútorné – s paleoalpínskou, predpaleogénnou príkrovovou stavbou. Podľa niektorých iných kritérií je možné členiť Západné Karpaty na vonkajšie, centrálne a vnútorné. Základnými tektonickými hranicami sú bradlové pásmo a lubenícko-margeciánska línia.

Vonkajšie Karpaty (flyšové pásmo) predstavujú externú časť Západných Karpát. Tvoria ich terciérna sústava bezkorenných príkrovov, t. j. od podkladu odlepených sedimentárnych sekvencií presunutých na európsku platformu. Pôvodný podklad týchto sekvencií nie je jednoznačne preukázaný. Ich charakteristickou črtou je prevažne flyšová povaha mezozoických a paleogénnych formácií, prakticky úplná neprítomnosť predmezozoických súvrství a len nepatrné rozšírenie popríkrovového pokryvu. Elementy tohto pásma pod neogénom Viedenskej panvy aj na západnom Slovensku nadväzujú na „rýnsko-dunajský“ flyš Alp. Flyšové pásmo pozostáva z troch skupín príkrovov. Na území Slovenska sú zastúpené príkrovy strednej a vnútornej skupiny. Strednú skupinu, t. j. krosniansko-menilitovú, tvorí sliezka jednotka a duklianska jednotka. Vnútornú skupinu príkrovov zastupuje viacpríkrovová magurská jednotka.

Bradlové pásmo je najzložitejším pásmom Západných Karpát. Tiahne sa v podobe úzkeho, na sever vyklenutého pásu na rozhraní vonkajších a vnútorných Karpát. Jeho dnešná podoba je výsledkom najmä terciérnej deštrukcie laramskej vrásovo-príkrovej sústavy. Charakteristickým znakom bradlového pásma je uvedená pozícia, neprítomnosť predmezozoických hornín, pestrý vývoj jury a kriedy, flyšový vývoj paleogénu a bradlový tektonický štýl.

Pásmo vnútorných Karpát (vnútorné Karpaty) podľa trojdielného členenia predstavuje centrálne a vnútorné Karpaty. Vnútorne Karpaty sú chápané ako predgosauská vrásovo-príkrovová sústava vzniknutá štruktúraciou bazénov od kimerských po mediteránne fázy, bez ohľadu na povahu bazénov a popríkrovovú deformáciu. Vertikálne sú rozvrstvené na príkrovovú sústavu a na nej ležiace popríkrovové vrchnokriedové až neogénne sedimentárne a vulkanické formácie.

Do príkrovej predgosauskej sústavy alpínskych tektonických jednotiek sú zahrnuté aj kryštalinický podklad a mladopaleozoické sekvencie. Vo vnútorných Karpatoch odlišujeme nasledujúce hlavné tektonické jednotky:

Tatrikum je obnažené v jadrových pohoriach a reprezentujú ho kryštalinické horniny a ich vrchnopaleozoický a mezozoický obal. Kryštalinický fundament tatrika všeobecne tvoria metamorfity stredného a vysokého stupňa (svorové ruly, ruly) a granitoidy. V autochtónnej obalovej pozícii sú na kryštaliniku mladopaleozoické a mezozoické sedimenty stratigrafického rozpätia perm až spodný turón. Mladopaleozoická sedimentácia je zastúpená klastickými súbormi hornín, ktoré svojím litologickým charakterom v podstatnej časti jednotiek zasahujú aj do bazálnych častí triasu. Strednotriasové súvrstvia sú tvorené platformovými karbonátmi, vápencami a dolomitmi. Vo vrchnom triase prevládala klastická sedimentácia. V jure nastala výrazná diferenciácia sedimentačného priestoru. Tatrikum je najspodnejšia obnažená tektonická jednotka Západných Karpát a predstavuje relatívny autochtón pre všetky jednotky ležiace nad ním.

Veporikum. K tejto megaštruktúrnej jednotke počítame: 1. kryštalinikum západnej časti Slovenského rudohoria, Kráľovohorských Tatier a Čiernej hory a jeho mladopaleozoický a mezozoický sedimentárny obal, 2. sústavu príkrovov budovaných veporickými sekvenciami v pásme jadrových pohorí ležiacich nad tatrikom.

Veporikum, pozostávajúce z hercýnskeho kryštalinického podkladu a jeho obalu, je nasunuté na tatrikum. Plochu násunu indikuje čertovická poruchová zóna (čertovická línia) a tzv. červená línia na južných svahoch Dumbierskych Tatier. V južnej časti pozdĺž lubenícko-margeciánskej línie sa veporikum ponára pod gemerikum. Veporikum členíme na severné a južné. Vnútorne stavba kryštalinického fundamentu veporika je komplikovaná a pozostáva z viacerých litotektonických jednotiek (komplexov). Sú tu komplexy granitoidov a vysoko metamorfovaných hornín, ako aj komplexy nízko metamorfovaných hornín staršieho paleozoika, ktoré sú v severnom a v južnom veporiku litologicky odlišné. Rozdielnosti sú aj vo vývoji mladšieho paleozoika a mezozoika. V severnom veporiku mladopaleozoický a mezozoický obal má afinitu ku krížňanskému príkrovu. V južnom veporiku je mladopaleozoický obal zastúpený vrchným karbónom a permom. Mezozoický obal je zachovaný len fragmentárne. Pozostáva zo silikoklastických sedimentov, spodnotriasových kremencov, dolomitov, kryštalických vápencov a z rohovecových vápencov s čiernymi vápnitými bridlicami a zásadne sa líši od obalu pri severnom obmedzení veporika najmä neprítomnosťou karpatského keuperu. Veporikum, ktoré reprezentuje skupina pripovrchových príkrovov ležiacich nad tatrikom, je definované ako krížňanský príkrov (tatrikum) a má jednotný vývoj triasu (s charakteristickou faciou karpatského keuperu). V jurskom

4. AN OVERVIEW OF GEOLOGICAL STRUCTURE

Slovak territory is made up of the Alpine belt mountain range of the Western Carpathians. Their western geographic limit lies in the Danube Valley, but a geologically more pronounced boundary with the Eastern Alps is a depression west of the Hundsheim Mountains, the so-called Carnunthum Gate. The boundary with the Eastern Carpathians is customarily placed in the Uh Valley. The Western Carpathians' northern boundary is the erosional, mostly topographically conspicuous edge of Alpine nappes resting on the Carpathian foreground in Moravia and Poland. The southern boundary is less pronounced because vast lowlands on the inner edge of the Western Carpathians stretch deep into the mountain range proper. The northern edge of the Great Pannonian Lowland south of the Bükk and Matra Mountains is topographically clearly visible and therefore these mountains should be regarded as part of the Western Carpathians, an assignation supported also by their geological structure.

The Western Carpathians have a zonal structure. The arched belts of their Mesozoic and Tertiary formations resulted from a complex tectonic transformation of sedimentary basins of different age and filled with different rocks into fold-nappe systems that sometimes incorporated just the sedimentary fills, but sometimes also their original basement. The Variscan-consolidated basement in the Carpathian foreground and the Carpathian Tertiary Foredeep are not exposed in the Slovak territory.

According to the age of the formation of their nappe structure, the Western Carpathians are divided into the Outer Carpathians with Neoalpine-formed nappes and the Inner Carpathians with a Palealpine, pre-Paleogene nappe structure. Other criteria permit to divide the Western Carpathians into the Outer, Central and Inner Carpathians. The main tectonic boundaries include the Klippen Belt and the Lubeník-Margecany line.

The **Outer Carpathians** (Flysch Belt) make up an external part of the Western Carpathians. They consist of a system of rootless nappes, i.e. sedimentary sequences detached from their basement and thrust onto the European Platform. The original basement of these sequences has not been unambiguously identified. Their characteristic features comprise the predominantly flysch character of their Mesozoic and Paleogene formations, almost complete absence of pre-Mesozoic formations and the negligible extent of a post-nappe cover. Beneath the Vienna Basin Neogene and in western Slovakia the elements of this belt form an extension of the "Rhine-Danube" flysch of the Alps. The Flysch Belt consists of three nappe groups of which only the central and inner ones occur in Slovakia. The central, so-called Krosno-Menilte Group is made up of the Silesian unit and the Dukla unit. The inner nappe group is represented by the multi-nappe Magura unit.

The **Klippen Belt** is the most complex zone in the Western Carpathians. It is a narrow, north-bent belt on the boundary between the Outer and Inner Carpathians. Its modern shape resulted largely from Tertiary destruction of the Laramian fold-nappe system. The characteristic features of the Klippen Belt include its location, absence of pre-Mesozoic rocks, variegated Jurassic and Cretaceous formations, flysch Paleogene and a klippen tectonic style.

The **Inner Carpathian zone** (Inner Carpathians), according to the three-zone division Central and Inner Carpathians. The Inner Carpathians are considered a pre-Gosau fold-nappe system formed by the structuring of basins during the Kimmerian to Mediterranean stages, regardless of the basins' character and post-nappe deformation. Vertically, the Inner Carpathians consist of the nappe system and overlying post-nappe Late Cretaceous and Neogene sedimentary and volcanic formations.

The nappe pre-Gosau system of Alpine tectonic units includes also the basement and Late Paleozoic sequences. The main tectonic units of the Inner Carpathians are as follows:









The **Tatricum** is exposed in core mountains. It is made up of crystalline rocks and their Late Paleozoic mantle. The Tatricum's basement generally consists of medium- and high-grade metamorphic rocks (mica-schist gneisses, gneisses) and granitoids. On the basement rests the autochthonous mantle composed of Late Paleozoic and Mesozoic sediments ranging in age from Permian to Early Turonian. The Late Paleozoic deposition gave rise to detrital rocks whose lithologic character in most units extends to the basal Triassic formations. The mid-Triassic formations are made up of platform carbonates, both limestones and dolomites. The Late Triassic was dominated by detrital deposition. In the Jurassic, the previously uniform basin of deposition broke up into several quite different parts. The Tatricum is the lowermost exposed tectonic unit of the Western Carpathians and therefore represents an autochthonous unit relatively to all overlying units.

Veporicum. This megastructural unit comprises:










1. crystalline unit of the western Slovenské rudohorie Mts., Kráľova hofa section of the Tatry and Čierna hora Mts. and its Late Paleozoic and Mesozoic sedimentary mantle,
2. nappe system of Mesozoic sequences resting on the Tatricum in the belt of the core mountains.

Composed of a Hercynian basement and its mantle, the Veporicum was overthrust across the Tatricum. The thrust plane corresponds to the Čertovica dislocation zone (Čertovica line) and the so-called Red line on the southern slopes of the Dumbier tract of the Nízke Tatry Mts. In the south, the Veporicum plunges beneath the Gemericum along the Lubeník-Margecany line. The Veporicum is divided into a northern and southern part. The complex internal structure of the Veporic basement is composed of several lithotectonic units (complexes). These include complexes of granitoids and high-grade metamorphic rocks as well as complexes of Early Paleozoic mildly metamorphosed rocks whose lithology in the northern Veporicum differs from that in the southern Veporicum. The Late Paleozoic and Mesozoic formations also display differences. In the northern Veporicum, the Late Paleozoic and Mesozoic mantle shows affinity to the Krížna nappe. In contrast, the southern Veporicum's Late Paleozoic mantle is Late Carboniferous and Permian in age and the Mesozoic mantle








NEOGEN NEOGENE

	íl, prachy, piesky, štrky, silicky lignitu, sladkovodné vápence, tufty / vrchný miocén - pliocén <i>clays, silts, sands, gravels, lignite, freshwater limestones, tuffites / Late Miocene - Pliocene</i>
	kaoínické íly, piesky, štrky, ojedinelé sloje lignitu / pont <i>kaolinic clays, sands, gravels, sporadic lignite seams / Pontian</i>
	vápnité íly, prachy, piesky, štrky až zlepenca, sloje lignitu, sladkovodné vápence, tufy / panón - pont <i>calcareous clays, silts, sands, gravels, conglomerates, lignite seams, freshwater limestones, tuffs / Pannonian - Pontian</i>
	íl, ilovce, piesky, pieskovce, prachovce, zlepenca, kyslé tufy, bentonit, lignit, organogénne vápence / samat <i>clays, claystones, sands, sandstones, siltstones, conglomerates, acid tuffs, bentonite, lignite, limestones / Samatian</i>
	ilovce, prachovce, piesky, pieskovce, evaparity, zlepenca, riasové vápence, uholné sloje, kyslé tufy a andezitové epiklastiká / baden - samat <i>clays, claystones, siltstones, silts, sands, gravels, conglomerates, coal seams, acid tuffs, andezite epiclastic rocks / Badenian - Samatian</i>
	prachovce, ilovce, piesky, pieskovce, uholné íly, sloje, zlepenca, štrky, evaparity / karpat - otnang <i>siltstones, claystones, sands, sandstones, coal seams, conglomerates, gravels, evaporites / Karpatian - Otnangian</i>
	íl, ilovce, silovce, piesky, pieskovce, štrky, zlepenca, uhlie, organodetrítické vápence, ryodactiové tufy, tufty / egenburg - otnang <i>clays, claystones, siltstones, sands, sandstones, gravels, conglomerates, coal seams, organodetritic limestones, rhyodacite tuffs, tuffites / Eggenburgian - Otnangian</i>
	zlepenca, sivé vápnité prachovce, organodetrítické vápence / vrchný oligocén - spodný miocén / conglomerate, grey calcareous siltstones, organodetritic limestones / Late Oligocene - Early Miocene








NEOGENNE VULKANITY NEOGENE VOLCANIC ROCKS

	alkalické bazalty / panón - pleistocén: a - lávové prúdy, b - troskové kužele, c - maary, d - diatrémy a neky <i>alkali basalts / Pannonian - Pleistocene: a - lava flows, b - cinder cones, c - maars, d - diatremes and necks</i>
	bazaltické andezity / panón: a - stratovulkán, b - lávové prúdy a silly <i>basaltic andesites / Pannonian: a - stratovolcano, b - lava flows and sills</i>
	ryodacity a ryolity / samat: a - extrúzne dómy, b - vulkanoklastiká (najmä tufy) <i>rhyodacites and rhyolites / Samatian: a - extrusive domes, b - volcanoclastics (mainly tuffs)</i>
	pyroxenické a amfibolicko-pyroxenické andezity / samat: <i>pyroxenitic and amphibole-pyroxenitic andezites / samat:</i>
	a - intrúzie a propylitizované komplexy, b - efúzne komplexy, c - stratovulkány, d - brekcie, e - konglomeráty a pieskovce, f - tufy <i>a - intrusions and propylitized complexes, b - effusive complexes, c - stratovolcanoes, d - breccias, e - conglomerates and sandstones, f - tuffs</i>
	pyroxenické a amfibolicko-pyroxenické andezity / baden: a - intrúzie a propylitizované komplexy, b - efúzne komplexy, c - stratovulkány, d - brekcie, e - konglomeráty a pieskovce <i>pyroxene and amphibole-pyroxene andesites / Badenian: a - intrusions and propylitized complexes, b - effusive complexes, c - stratovolcanoes, d - breccias, e - conglomerates and sandstones</i>
	pyroxenicko-amfibolické a biotiticko-amfibolické andezity / baden - samat: a - efúzne komplexy, b - extrúzne dómy, c - brekcie <i>pyroxenico-amphibolic and biotitic-amphibolic andezites / Badenian - Samatian: a - effusive complexes, b - extrusive domes, c - breccias</i>
	pyroxenicko-amfibolické andezity ± granát / spodný baden: a - extrúzne dómy, b - brekcie, c - konglomeráty a pieskovce <i>pyroxenico-amphibole andesites ± garnet / Early Badenian: a - extrusive domes, b - breccias, c - conglomerates and sandstones</i>
	subvulkanické intrúzie / baden - samat: a - granodiorit, b - granodioritové a krenitodioritové porfýry, c - diorit a dioritové porfýry <i>subvolcanic intrusions / Badenian - Samatian: a - granodiorite, b - granodiorite and quartz-diorite porphyries, c - diorites and diorite porphyries</i>



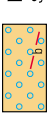
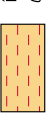










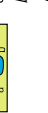










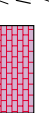



VRCHNÁ KRIEDA A PALEOGEN VNÚTORNÝCH KARPÁT

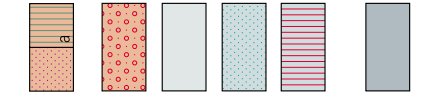
	pieskovce, ilovce, slieňovce, vápence, zlepenca, uhlie / oligocén - eocén <i>sandstones, claystones, marls, limestones, conglomerates, coal / Oligocene - Eocene</i>
	pieskovce / priabón - oligocén <i>sandstones / Priabonian - Oligocene</i>
	pieskovce, ilovce: flyš / lutét - oligocén <i>sandstones, claystones: flysch / Lutetian - Oligocene</i>
	zlepenca, pieskovce, ilovce / lutét - oligocén <i>conglomerates, sandstones, claystones / Lutetian - Oligocene</i>
	zlepenca, pieskovce, vápence, brekcie / lutét - priabón <i>conglomerates, sandstones, limestones, breccias / Lutetian - Priabonian</i>
	pieskovce, zlepenca, slieňovce, bloky rífových vápencov / paleocén - eocén <i>sandstones, claystones, marlstones, reef blocks / Paleocene - Eocene</i>
	silene, karbonatické pieskovce vápence, zlepenca / senón <i>marls, carbonatic sandstones, limestones, conglomerates / Senonian</i>

VRCHNÁ KRIEDA A PALEOGEN VNÚTORNÝCH KARPÁT

	pieskovce, ilovce, slieňovce, vápence, zlepenca, uhlie / oligocén - eocén <i>sandstones, claystones, marls, limestones, conglomerates, coal / Oligocene - Eocene</i>
	pieskovce / priabón - oligocén <i>sandstones / Priabonian - Oligocene</i>
	pieskovce, ilovce: flyš / lutét - oligocén <i>sandstones, claystones: flysch / Lutetian - Oligocene</i>
	zlepenca, pieskovce, ilovce / lutét - oligocén <i>conglomerates, sandstones, claystones / Lutetian - Oligocene</i>
	zlepenca, pieskovce, vápence, brekcie / lutét - priabón <i>conglomerates, sandstones, limestones, breccias / Lutetian - Priabonian</i>
	pieskovce, zlepenca, slieňovce, bloky rífových vápencov / paleocén - eocén <i>sandstones, claystones, marlstones, reef blocks / Paleocene - Eocene</i>
	silene, karbonatické pieskovce vápence, zlepenca / senón <i>marls, carbonatic sandstones, limestones, conglomerates / Senonian</i>

KRIEDA A PALEOGEN VONKAJŠÍCH KARPÁT

	VRCHNÁ KRIEDA A PALEOGEN VONKAJŠÍCH KARPÁT <i>CRETACEOUS AND PALEOGENE OF THE OUTER CARPATHIANS</i>
	vápnité pieskovce, silovce, vápnité ilovce, sktové telesá, laminované vápence / priabón - oligocén <i>calcareous sandstones, siltstones, limy claystones, slumped bodies, laminated limestones / Priabonian - Oligocene</i>
	pieskovce, zlepenca, pestré ilovce, b - globigerínové silene / lutét - priabón <i>sandstones, conglomerates, variegated claystones; b - "Globigerina Marls" / Lutetian - Priabonian</i>
	ilovce, pieskovce s glaukonitom: flyš / lutét - priabón <i>claystones, glauconitic sandstones: flysch / Lutetian - Priabonian</i>
	drobové a arkózové pieskovce, ilovce / stredný eocén - priabón <i>graywacke/arkosic sandstones, mudstones / Middle Eocene - Priabonian</i>
	pestrosivá a červené ilovce, pieskovce, pelokarbonáty: flyš / paleocén - stredný eocén <i>variegated and red claystones, sandstones, Fe-carbonates: flysch / Paleocene - Middle Eocene</i>
	pieskovce, ilovce: pieskovcový flyš / eocén <i>sandstones, subordinate shales: sandy flysch / Eocene</i>
	pieskovce, ilovce: flyš / paleocén - starší eocén <i>sandstones, claystones: flysch / Paleocene - Early Eocene</i>
	pieskovce, zlepenca, ilovce: pieskovcový flyš / senón - paleocén <i>sandstones, conglomerates, claystones: coarse sandy flysch / Senonian - Paleocene</i>
	drobové a arkózové pieskovce, zlepenca / mástricht - paleocén <i>graywacke/arkose sandstones, conglomerates / Maastrichtian - Paleocene</i>
	ilovce, pieskovce: ilovcový flyš / turón - senón - paleocén <i>shales, sandstones: clayey flysch / Turonian - Senonian - Paleocene</i>
	pieskovce, ilovce, zlepenca: b - červené ilovce / kampán - mástricht - paleocén <i>sandstones, shales, conglomerates; b - red claystones / Campanian - Maastrichtian - Paleocene</i>
	MEZOZOIKUM A PALEOGEN BRADLOVÉHO PÁSMO <i>MEZOZOIC AND PALEOGENE OF THE KLIPPEN BELT</i>
	pieskovce, ilovce a zlepenca / mástricht - eocén: a - vápenca, / titón - apt: b - vápenca a radiolarity / hetanz - titón; c - pestré bridlice, pieskovce, dolomity / trias <i>sandstones, shales and conglomerates / Maastrichtian - Eocene; a - limestones / Tithonian - Aptian; b - limestones and radiolarites / Hettangian - Tithonian; c - variegated shales, sandstones, dolomites / Triassic</i>
	pestré silene a slieňovce / mladší alb - starší mástricht <i>variegated marls and marlstones ("couches rugues") / Late Albian - Early Maastrichtian</i>
	ilovce, slieňovce, pieskovce a zlepenca: flyš / apt - senón <i>claystones, marlstones, sandstones and conglomerates: flysch / Aptian - Senonian</i>
	MEZOZOIKUM VNÚTORNÝCH KARPÁT MESOZOIC OF THE INNER CARPATHIANS
	pieskovce, slieňovce, ilovce: flyš / alb - stredný turón <i>sandstones, marlstones, shales: flysch / Albian - Middle Turonian</i>
	vrstevnaté, silienité, rohovcové a organodetrítické vápence, slieňovce, ilovité bridlice / titón - apt <i>stratified, marly, cherty and organodetritic limestones, marlstones, marls, shales / Tithonian - Aptian</i>
	piesčité, krmoidové, škvrnité, radiolárové a hluznaté vápence, rohovce, bridlice / hetanz - kimeridž <i>sandy, crinoid, mottled, radiolarian and nodular limestones, chertstones, shales / Hettangian - Kimmeridgian</i>
	vápence, dolomity, bridlice, pieskovce / vrchný trias <i>limestones, dolomites, shales, sandstones / Late Triassic</i>
	tmavosivé ilovité bridlice a pieskovce / kam <i>dark-gray shales and sandstones / Carnian</i>
	gutensteinské vápence, ramsauské, hlavné a wettersteinské dolomity, reiflinské vápence <i>Gutenstein limestones, Ramsau, Hauptdolomit and Weiterstein dolomites, Reifling limestones / Middle - Late Triassic</i>
	vápence (gutensteinské, steinalmské, wettersteinské, lokálne schreyeralmské, reiflinské) a dolomity / anis - kam <i>limestones (Gutenstein, Steinalm, Wetterstein, locally Schreyeralm, Reifling) and dolomites / Anisian - Carnian</i>
	pieskovce, ilovité a vápnité bridlice, vápence / skýt <i>sandstones, shales, calcareous shales and limestones / Scythian</i>
	krenence, pieskovce a ilovité bridlice / skýt <i>quartzites, sandstones and shales / Scythian</i>
	MLADŠIE PALEOZOIKUM LATE PALEOZOIC
	bridlice, pieskovce, karbonáty, evaparity, menej fosfority a fosfatické pieskovce <i>shales, sandstones, carbonates, evaporites, variegated phosphorites and phosphatic sandstones / Upper Permian - Lower Triassic</i>
	pestré sedimenty asociované s ryolit-dacitovým a bimodálnym vulkanizmom / perm nečlenený <i>red-beds sediments associated with products of rhyolitic-dacitic and bimodal volcanism / Permian, undivided</i>

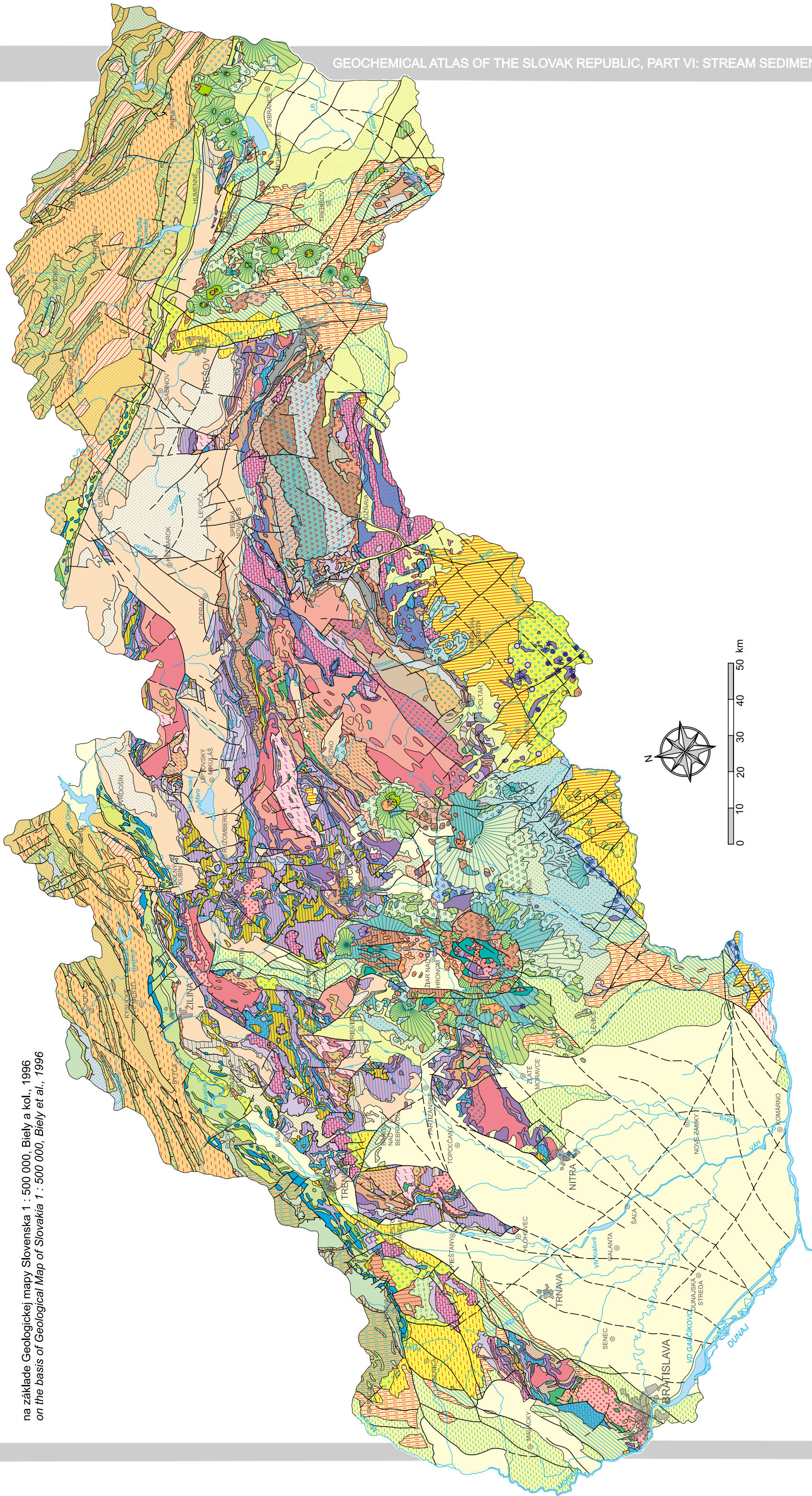


**GEOLOGICKÁ MAPA SLOVENSKEJ REPUBLIKY
GEOLOGICAL MAP OF THE SLOVAK REPUBLIC**

Redaktori - Editors: JOZEF VOZÁR, ŠTEFAN KÁČER

Zostavili - Compiled by: JOZEF VOZÁR, VLADIMÍR BEZÁK, MICHAL ELEČKO,
PAVOL GROSS, VLASTIMIL KONEČNÝ, JAROSLAV LEXA, JÁN MELLO, MILAN POLÁK,
MICHAL POTFAJ, MILOŠ RAKÚS, DIONÝZ VASS, ANNA VOZÁROVÁ

na základe Geologickej mapy Slovenska 1 : 500 000, Biely a kol., 1996
on the basis of Geological Map of Slovakia 1 : 500 000, Biely et al., 1996



Obr. 4
Fig. 4

cykle v prevažnej časti krížňanského príkrovu prevládala panvová sedimentácia, charakteristická prítomnosťou tzv. flekenmerglu, rádiolárových vápencov, rádiolaritov a v prahových vývoch prevládajúcimi krinoidovými a piesčitými vápencami. Spodnú kriedu zastupuje pelagické súvrstvie.

Hronikum predstavuje sústava príkrovov vyznačujúca sa jednotným vývojom permokarbónskych kontinentálnych sedimentárno-vulkanických formácií s výskytom andezitov, a najmä tholeiitických bazaltov a fácie sabcha vo vrchnej časti permu. Pre hronikum je charakteristický diferencovaný typ triasu a len lokálne sú zachované jursko-spodnokriedové súvrstvia. Hronikum leží v nadloží jednotiek tatrika, veporika a fatrika a v podloží gemerika a vyšších príkrovov. O pôvodnom podklade hronika možno uvažovať na základe kryštalinika zachovaného vo forme tektonických fragmentov v bazálnej časti spodného príkrovu tejto jednotky.

Gemerikum je predgosauská tektonická jednotka ďalekosiahlo nasunutá na severnejšie ležiace veporikum. Člení sa na dve subjednotky, severné a južné gemerikum. Tie sa navzájom líšia litologickým zložením a dynamometamorfickým vývojom predkarbónskych komplexov, ako aj vývojom mladopaleozoického obalu. Severné gemerikum je zložené z hercýnsky metamorfovaných, vysoko- i nízkostupňových komplexov, s ktorými je asociovaný spodnokarbónsky flyš a ich vrchnokarbónsky (morský) a permko-spodnotriasový (kontinentálno-lagunárny/sabchový) pokryv. Južné gemerikum je v podstatnej časti zložené zo staropaleozoickej vulkanosedimentárnej flyšovej sekvencie, hercýnsky slabó metamorfované, ktorá je uhlovo nesúhlasne prekrytá permko-spodnotriasovými kontinentálno-lagunárnymi formáciami.

Meliatikum pochádza z oceánskej alebo paraoceánskej domény uzatvorenej vo vrchnej jure. Vystupuje len v niekoľkých tektonických oknách v Slovenskom krase a v izolovaných príkrovových zvyškoch pri severnom obmedzení gemerika. Meliaticum reprezentuje súbor tmavých silovitých bridlíc jurského veku s tenkými vrstvami tmavých a zelenkavočervených rádiolaritov s vložkami pieskencov a slienvcov a olistostromami s olistolitmi triasových, prevažne panvových vápencov, miestami aj siliciklastických sedimentov a bazaltov typu stredooceánskych riftov (MORB). K meliaticku sa pôvodne zaraďovali aj rozličné karbonatické triasové súvrstvia prevažne panvového typu s bazickými vulkanitmi, miestami metamorfovanými na glaukofanitie. Tieto sedimenty charakteristické vysokotlakovou metamorfózou predstavujú príkrov Bôrky, ktorý v tektonických šupinách lemuje najmä južný okraj paleozoika gemerika. Stratigrafické rozpätie je perm až jura.

Turnaikum predstavuje skupina príkrovov, ktoré majú litostratigrafickú náplň zodpovedajúcu pôvodnej pozícii medzi sedimentačnými zónami silicika a meliatika, t. j. svahovú až panvovú. Stratigrafické rozpätie je vrchný karbón až jura(?). Dôležité sú rudimentárne zvyšky vrchnokarbónskeho „olistostromového flyšu“, diskordantne prekryté kontinentálnym permom. Charakteristickým znakom je aj metamorfne postihnutie súvrství v podmienkach anchizóny až fácie zelených bridlíc. Príkrovy turnaika vystupujú v oblasti Slovenského krasu, a to spravidla nad meliatikom a pod silicikom.

Silicikum predstavuje najvyššiu severovergentnú príkrovovú jednotku, charakteristickú austroalpínskym typom triasu. Jej zvyšky ležia ako tektonické trosky zložené najmä z karbonátov triasu, ktoré sa v minulosti považovali za súčasť gemerika. Silicikum vystupuje v Slovenskom krase, Galmuse, Stratsenkej hornatine, Muránskej planine a v niekoľkých troskách priamo na gemeriku a v pásme jadrových pohorí.

Poprikrkové formácie vnútorných Karpát. O vývoji vnútrokarpatského priestoru vo vrchnej kriede je málo informácií. Sedimenty ležia transgresívne a diskordantne na svojom podloží. Sú ekvivalentné gosauskej kriede Východných Álp.

Predpokladá sa, že v období paleocénu územie vnútorných Karpát bolo zväčša sušou. Paleocénne súvrstvia sú zachované v tektonicky obmedzených pruhoch pozdĺž vnútorného okraja bradlového pásma a na rozsiahlejšom území v Brezovských Karpatoch. V paleocéne a v staršom eocéne vnútrokarpatská predgosauská píkrovová sústava podľahla deformáciám.

Sedimenty vnútrokarpatského paleogénu sú zoskupené do podtatranskej skupiny. Tá pozostáva z bazálnych zlepcov, ílovcov a z flyšového súvrstvia s celkovou hrúbkou až vyše 1 000 m. Vek skupiny je od kuiu po oligocén (v Handlovskej kotline až eger). Dnešné rozšírenie podtatranskej skupiny indikuje, že vnútrokarpatská príkrovová sústava, s výnimkou oblasti Slovenského rudohoria, bola v eocéne a oligocéne sedimentačným bazénom. Sedimenty budínskeho vývoja (alebo maďarského paleogénu) zasahujú len okrajovo na územie južného Slovenska.

Panvy a kotliny. Panvy a kotliny sú výraznými morfoštruktúrami Západných Karpát a spolu s jadrovými pohoriami ich možno považovať za jeden zo znakov celých Západných Karpát. Vznik panví a kotlín v Západných Karpatoch zapadá do rámca geodynamických procesov kontrolujúcich vývoj karpatského oblúka na sklonku paleogénu a počas neogénu. Dnešný obraz je najmä výsledkom vývoja od stredného miocénu. Vyvinuté sú predobľukové (Viedenská panva), medziobľukové (vnútrohorské kotliny, východoslovenská panva) aj zaobľukové panvy (podunajská a juhoslovenská panva). Sedimenty sú prevažne „siliciklastické“, lokálne s uhlím, prípadne s evaporitmi. Karbonáty, zväčša organogénne, sú veľmi zriedkavé. Detritický materiál pochádza z dvíhajúceho sa karpatského horstva, prípadne zo súvekých vulkanitov. Sedimenty vo väčších panvách vytvárajú akumulácie hrubé niekoľko tisíc metrov. Sedimentácia prebiehala prevažne v morskom prostredí, ktoré sa postupne menilo na morско-brackické, jazerné až riečne.

Neogénne vulkanity vystupujúce v oblasti stredného, južného a východného Slovenska sú súčasťou rozsiahlejšieho vulkanického areálu karpatského oblúka a panónskeho bazénu. Ich vznik spájame s procesmi subdukcie a zaoblúkovej extenzie v priebehu neogénneho vývoja karpatského oblúka. Stredno- až vrchnomiocénne (16,5–9 miliónov rokov) alkalicko-vápenaté vulkanity orogénneho typu reprezentuje asociácia od bazaltov až po ryolity – prevládajú intermediálne pyroxenické, amfibolicko-pyroxenické, pyroxenicko-amfibolické a biotiticko-amfibolické andezity a kyslé ryodacity a ryolity. Vulkanity sa vyvíjali na suši, respektíve v plytkomorskom prostredí. Pre andezitové vulkanity je charakteristická stratovulkanická stavba striedajúcich

was preserved only in fragments. The Mesozoic here is made up of quartzite detrital sediments, Early Triassic quartzites, crystalline limestones and cherty limestones with black calcareous shales and is strikingly different from the mantle near the northern edge of the Veporicum mainly because the Carpathian Keuper is missing in the southern tract.

Part of the Veporicum composed of several near-surface nappes overlying the Tatricum is referred to as the Križna nappe (Fatricum). Its character is uniform in the Triassic (its typical facies is Carpathian Keuper). The Jurassic cycle in the Križna nappe was dominated by basinal deposition whose characteristic rock types are so-called Fleckenmergel, radiolarian limestones, radiolarites and in bank facies predominant crinoidal and sandy limestones. The Early Cretaceous consists of a pelagic formation.

The **Hronicum** is made up of a series of nappes characterized by uniform Permian-Carboniferous subaerial sedimentary-volcanic formations with occurrences of andesites and predominantly tholeiite basalts and the sabkha facies in late Permian. The characteristic feature of the Hronicum is its differentiated Triassic and only local presence of Jurassic-Early Cretaceous formations. The Hronicum overlies the Tatricum, Veporicum and Fatricum and is overlain by the Gemicum and higher nappes. The Hronicum's original basement may be represented by tectonic fragments preserved in the basal part of the its lower nappe.

The **Gemicum** is a pre-Gosau tectonic unit thrust northward over a long distance onto the Veporicum. It is divided into two units, the northern and southern Gemicum, which differ from each other in their lithology and the dynamo-metamorphic history of their pre-Carboniferous complexes as well as in the history of their Late Paleozoic mantles. The northern Gemicum consists of Hercynian-metamorphosed high- and low-grade complexes associated with an Early Carboniferous flysch and their Late Carboniferous (marine) and Permian-Early Triassic (terrigenous-lagoonal-sabha) cover. The southern Gemicum is mostly made up of an Early Paleozoic volcano-sedimentary flysch sequence mildly metamorphosed in the Hercynian era. It is angularly unconformably overlain by Permian-Early Triassic subaerial-lagoonal formations.

The **Meliaticum** originated in an oceanic or paraoceanic domain closed in the Late Jurassic. It is exposed in a few inliers in the Slovak karst and in isolated remnants of nappes near the northern edge of the Gemericum. The Meliaticum consists of a series of dark Jurassic shales with thin beds of dark and greenish-red radiolarites intercalated with sandstones and marlstones and with olistostromes with olistoliths of Triassic, mostly basinal limestones and locally also silicic detrital sediments and MORB-type (mid-ocean rift-type) basalts. The Meliaticum formerly included also various carbonatic largely basinal-type Triassic formations with mafic volcanics, in places metamorphosed to glaucophanites. Characterized by high-pressure metamorphism, these sediments form the Bôrky nappe whose tectonic slices line primarily the southern edge of the Gemeric Paleozoic. The Meliaticum's stratigraphic range is Permian to Jurassic.

The **Turnaicum** is a nappe group whose lithology and stratigraphy reflect its original location between the zones of deposition of the Silicicum and Meliaticum, i.e. slope and basal zones. Its stratigraphic range is Late Carboniferous - Jurassic (?). Important are rudimentary remnants of a Late Carboniferous olistostrome flysch unconformably overlain by the subaerial Permian. Another typical feature of the Turnaicum is anchizonal and greenschist metamorphism. The Turnaic nappes outcrop in the Slovak karst, usually above the Meliaticum and beneath the Silicicum. The **Silicicum** is the uppermost north-vergent nappe unit characterized by the Austro-Alpine-type Triassic. Its remnants form outliers composed primarily of Triassic carbonates, which were formerly regarded as part of the Gemicum. The Silicicum is exposed in the Slovak karst, Galmus, Stratená hornatina (Upland), Muránska planina (Plain) and in some outliers resting directly on the Gemicum and in the core mountains belt.

Post-nappe formations of the Inner Carpathians. Information on the history of the Inner Carpathian area in the Late Cretaceous is scarce. The sediments rest transgressively and unconformably on the substratum. They are equivalent to the Gosau Cretaceous in the Eastern Alps.

It is assumed that during the Paleocene the Inner Carpathian area was mostly dry land. Paleocene formations are preserved in tectonically exposed belts along the inner edge of the Klippen Belt and in a fairly large area in the Brezovské Karpaty Mts. In the Paleocene and in Early Eocene, the Inner Carpathian pre-Gosau nappe system was disturbed.

The Inner Carpathian Paleogene sediments make up the Subtatric Group. It consists of basal conglomerates, claystones and a flysch formation whose thickness totals over 1,000 m. The group is Cuisian to Oligocene in age (up to Egerian in the Handlová Basin). The modern extent of the Subtatric Group suggests that in the Eocene and Oligocene the Inner Carpathian nappe system, except for the Slovenské rudohorie area, was a basin of deposition. Buda-facies sediments (or Hungarian Paleogene) extend only marginally to southern Slovakia.

Basins and valleys. Basins and valleys are conspicuous topographic structures of the Western Carpathians. Along with the core mountains, they can be regarded as a feature typical of the entire Western Carpathians. The Western Carpathian basins and valleys owe their origin to geodynamic processes controlling the evolution of the Carpathian arc at the end of the Paleogene and during the Neogene. The present-day state resulted mostly from the evolution since the Middle Miocene. The basins and valleys include forearc (Vienna Basin), interarc (intramontane valleys, Eastern Slovakian Basin) and backarc (Danube and South Slovakian basins) types. The sediments are dominated by quartzite detrital ones, locally with coal or evaporites. Carbonates, mostly organogenic, are very rare. The detrital material came from the uplifted Carpathian mountains or from coeval volcanics. The sediments in major basins are as much as several thousand metres thick. The deposition took place

sa lávových prúdov, hyaloklastitových brekcií, pyroklastických brekcií, tufov a hrubých epiklastických brekcií, ktorá v distálnej zóne prechádza do komplexov epiklastických konglomerátov a pieskovcov. V centrálnej zóne stratovulkánov erózia odkryla subvulkanické úrovně s intruzívnymi telesami dioritov, granodioritov a dioritových až granodioritových porfýrov sprevádzaných prejavmi hydrotermálnych premien a rudnej mineralizácie. V prípade štiavnického stratovulkánu sa vyvinula mohutná kaldera. Pre kyslé andezity, dacity, ryodacity a ryolity je charakteristická forma extruzívnych dómov a krátkych lávových prúdov sprevádzaných akumuláciami hrubých brekcií a tufov, vo väčšej vzdialenosti a v morskom prostredí aj epiklastických konglomerátov a pieskovcov. Pliocénne až kvartérne (8–0,1 miliónov rokov) alkalické vulkanity v oblasti južného a stredného Slovenska sú reprezentované najmä alkalickými olivínickými bazaltmi a nefelinickými bazanitmi, ktoré vystupujú vo forme dajok, nekov, maarov, diatrém, troskových kužeľov a lávových prúdov. Najmladším prejavom vulkanizmu na Slovensku s vekom len okolo 130 000 rokov je vulkán Pútikov vršok pri Novej Bani.

largely in a marine environment which gradually gave way to marine-brackish, lacustrine and fluvial.

Neogene volcanics in central, southern and eastern Slovakia are part of a major volcanic complex in the Carpathian arc and in the Pannonian Basin. Their origins are associated with the processes of subduction and backarc extension during the Neogene history of the Carpathian arc. Orogen-type Middle and Late Miocene (16.5 to 9 m.y.) alkali-lime volcanics comprise an assemblage ranging from basalts to rhyolites. They are dominated by intermediate pyroxene, amphibole-pyroxene, pyroxene-amphibole and biotite-amphibole andesites and acid rhyodacites and rhyolites. The volcanics were deposited in subaerial or shallow marine environments. The andesite volcanics typically have a stratovolcanic structure of alternating lava flows, hyaloclastic breccias, pyroclastic breccias, tuffs and coarse epiclastic breccias which, in the distal zone, grades into complexes of epiclastic conglomerates and sandstones. In the stratovolcanoes' central zones, erosion has exposed hapabyssal levels with intrusive bodies of diorite, granodiorite, diorite porphyry and granodiorite porphyry accompanied with hydrothermal alterations and ore mineralization. A huge caldera formed in the Štiavnica stratovolcano. Acid andesites, dacites, rhyodacites and rhyolites here typically form extrusive domes and short lava flows associated with accumulations of coarse breccias and tuffs, further away from the volcanoes and where deposited a marine environment also with epiclastic conglomerates and sandstones. Pliocene and Quaternary (8 to 0.1 m.y.) alkali volcanics in southern and central Slovakia include mainly alkali olivine basalts and nepheline basanites in the form of dykes, necks, maars, diatremes, cinder cones and lava flows. The youngest manifestation of volcanism in Slovakia approximately 130,000 years old is the Pútikov vršok volcano near the town of Nová Baňa.

5. KVARTÉRNE SEDIMENTY

Z geochemického hľadiska kvartérne sedimenty predstavujú dôležitú súčasť životného prostredia. Ich environmentálny význam je aj v tom, že sú dôležitými kolektormi zásob podzemných vôd, objektom urbanistických i poľnohospodárskych aktivít a podobne. Poskytujú dôležitú informáciu o charaktere a rýchlosti zvetrávania znosovej oblasti a jej vzťahu k riečnemu sedimentu v povodí.

Kvartérne sedimenty na území Slovenska zaberajú pomerne veľkú plochu. Na mape (obr. 5) sú zobrazené tie sedimenty, ktoré majú hrúbku väčšiu ako 2 m a plošne zaberajú viac ako 5 x 5 km. Najväčšiu hrúbku majú kvartérne sedimenty na tektonicky poklesávajúcich územiach (Podunajská nížina, Východoslovenská nížina) a naopak, v horských oblastiach buď chýbajú, alebo tvoria prevažne deluviálne pokryvy s malou hrúbkou. Na litofaciálne zloženie kvartérnych sedimentov značnou mierou vplývali aj niekoľkonásobné zmeny klímy počas pleistocénu. Tieto zmeny neboli rovnaké na celom Slovensku, ktorého územie patrí do troch oblastí: panónskej (Podunajská nížina), baltickej (Východoslovenská nížina) a prechodnej (juhoslovenské kotliny). Kvartérne sedimenty sú výlučne kontinentálneho pôvodu. Vzhľadom na geomorfologickú členitosť územia Slovenska sa rozdeľujú na vysokohorské, stredohorské a nížinné. Z genetického hľadiska sú zastúpené glaciénne, fluviaálne, proluviaálne, deluviaálne a eolické sedimenty a podobne.

Vysokohorská oblasť (nad 1 500 m n. m.) je charakterizovaná prítomnosťou najmä glaciálnych, glacifluviálnych a svahových sedimentov.

Glaciálne sedimenty sú zastúpené čelnými a spodnými morénami vysokohorských ľadovcov (günz-würm) najmä v Západných, Vysokých a Belianskych Tatrách, menej v Nízkych Tatrách. Ich hrúbka sa pohybuje obvykle do 20 m, mladšie morény aj niekoľko desiatok metrov (maximálne však okolo 150 m). V koreňových zónach ľadovcov sú prevažne hrubouľomkovité až blokované, bez jemnejšej výplne, v spodnejších častiach sú s ostrohrannou hlinito-piesčitou až drobouľomkovitou výplňou.

Glacifluviálne sedimenty vytvárajú rozsiahle akumulácie v predpolí glaciálnych sedimentov s hrúbkou 5 až 30 m, miestami až do 80 m. Ich materiál je v smere toku diferencovaný. Na styku s glaciálnymi sedimentmi obsahujú množstvo hrubého materiálu, ktorý sa postupne vytriedi a rozmery jednotlivých frakcií sa zmenšujú. S dĺžkou transportu sa zvyšuje aj stupeň opracovania.

Svahové sedimenty tvoria hrubouľomkovité až balvanovité sedimenty akumulované na svahoch pohorí a pri ich úpätiach. Geneticky sem patria akumulácie skalných zrútení, osypov, osypových kužeľov, kamenných prúdov a morí, ako aj sutinové kužele a prúdy. Najväčšie plošné rozšírenie aj hrúbku majú osypy a osypové kužele. Ich hrúbka sa pohybuje od niekoľko metrov až do mnoho desiatok metrov. Tvoria ich kamene, balvany až bloky hornín (niekedy s veľkosťou až niekoľko m³), nepravidelne uložené, bez jemnejšej výplne.

Stredohorská oblasť zaberá podstatnú časť územia Slovenska. Patria do nej oblasti, ktorých vrcholy nepresahujú 1 500 m n. m. a medzihorské kotliny. Z geologického hľadiska ide o časť flyšového pásma, časť jadrových pohorí, bradlové pásmo, pásmo centrálnych Karpát a vulkanických pohorí. Medzi základné genetické typy tejto oblasti patria deluviaálne, proluviaálne a fluviaálne náplavy horských tokov a v obmedzenej miere sprašoidné sedimenty.

Deluviaálne sedimenty v závislosti od charakteru podkladu a strmosti svahu vytvárajú rozdielne akumulácie. Pri úpäti svahov a vo svahových depresiách dosahujú hrúbku niekoľko metrov (miestami aj nad 10 m), zatiaľ čo na eleváciách, v strmých a horných častiach svahov je hrúbka deluvií malá (často menej ako 3 až 2 m). Na jemnozrnných sedimentoch neogénneho a paleogénneho podložja sa vytvárajú šľovitohlinité deluvia s rôznym obsahom štrkovitej a piesčitej frakcie. Na mezozoickom podklade sa vytvárajú hlinité, kamenito-hlinité aj kamenité sutiny. Kamenité, prípadne až balvanovité sutiny sa vyskytujú najmä na strmých a skalnatých svahoch karbonátových hornín, kremencov a kremetých alebo vápnitých pieskovcov. Znázornenie týchto sedimentov na mape je schematické.

Proluviaálne sedimenty vytvárajú kužeľovité telesá, spojené prípadne aj do nesúvislých pokryvných plášťov, ktoré boli naplavené príválovými vodami pri úpätiach pohorí. V proluviaálnych sedimentoch sú zastúpené štrkovité, piesčité aj jemnozrnné zeminy. Zo strany od pohoria sú nevytriedené, resp. striedajú sa v nepravidelných polohách, pričom tu prevládajú stredné a hrubé, niekedy až balvanovité, prevažne stredne až slabšie opracované štrky s menším zastúpením neopracovaných úlomkov. Hrúbka akumulácií proluviaálnych sedimentov dosahuje obvykle 10 až 20 m, v tektonicky poklesnutých depresiách s kvartérnou výplňou až niekoľko desiatok metrov. Hrúbka najmladších proluviaálnych akumulácií nepresahuje 5 až 7 m.

Fluviaálne náplavy horských tokov tvoria dnovú výplň dolín horských tokov Slovenska. Majú charakter hrubých až balvanovitých štrkov, prekrytých často hlinitými, resp. piesčito-hlinitými sedimentmi s hrúbkou do 5 m, miestami 10 m.

Sprašoidné sedimenty majú v stredohorskej oblasti obmedzené rozšírenie. Vyskytujú sa na styku Trnavskej a Nitrianskej pahorkatiny s jadrovými pohoriami a Východoslovenskej nížiny s neovulkanickými pohoriami. V stredohorskej oblasti prevládajú deluviaálne spraše. Hrúbka (2–10 m) vzrastá smerom k úpätiám svahov.

Nížinná oblasť reprezentuje sedimenty Záhorkej, Podunajskej a Východoslovenskej nížiny. Fluviaálne sedimenty sú viacerých typov: riečne terasové stupne, náplavy nížinných tokov a výplne mladých tektonických depresí. Hrúbka fluviaálnych akumulácií terasových stupňov nížin je obvykle niekoľko metrov, ojedinále nad 10 m. Hlavnú akumuláciu tvoria štrkovité sedimenty s rôznym podielom jemnozrnného alebo piesčitej frakcie. Tento podiel závisí od hydrodynamických podmienok depozície sedimentov. Terasové sedimenty bývajú často prekryté hrubšími jemnozrnnými prachovitými alebo piesčitými sedimentmi iného pôvodu (napr. eolickými, deluviaálnymi alebo proluviaálnymi sedimentmi). Plošne najrozšírenejším typom kvartérnych sedimentov na území Slovenska sú náplavy nížinných tokov. Charakteristické je zastúpenie troch faciálnych komplexov: hrubozrnné sedimenty riečného koryta (korytová fácia), jemnozrnné sedimenty údolnej nivy (nivná fácia) a sedimenty mŕtvych ramien.

5. QUATERNARY SEDIMENTS

From a geochemical point of view, Quaternary sediments are an important part of the environment. Their environmental role results from the fact that they are major aquifers, objects of urbanistic and agricultural activities, etc. They provide significant information on the character and rate of weathering in the source area and on its relationship to stream sediments in the drainage basin. Quaternary sediments in Slovakia cover a fairly large area. Only sediments more than 2 m thick and covering an area in excess of 5 by 5 km are illustrated on the map (Fig. 5). The greatest thicknesses of Quaternary sediments are found in down-faulted areas (Danube and Eastern Slovakian lowlands). By contrast, in mountainous terrains they are missing completely or form just a deluvial cover of limited thickness. The lithofacial composition of the Quaternary sediments was considerably influenced by repeated climatic changes during the Pleistocene. These changes were not uniform throughout Slovak territory which belongs into three regions: Pannonian (Danube Lowland), Baltic (Eastern Slovakian Lowland) and transitional (Southern Slovakian basins). All Quaternary sediments in Slovakia are of continental origin. Given the geomorphological variability of Slovak territory, they are divided into high-altitude mountainous, moderate-altitude mountainous and lowland ones. Genetically, the sediments are classified as glacial, fluvial, proluvial, deluvial, aeolian, etc.

The high-altitude area (above 1,500 m) is characterized mainly by the presence of glacial, glaci-fluvial and deluvial sediments. The glacial sediments consist of frontal and ground moraines of high-altitude glaciers (günz - würm), notably in the Západné (Western), Vysoké (High) and Belianske Tatry and to a lesser extent also in the Nízke (Low) Tatry Mts. They are largely up to 20 m, younger moraines even several tens of metres thick, the maximum thickness being about 150 m. The glacier root zones are dominated by coarse clastic to blocky till without fine matrix. Lower tracts have angular soil-sandy and fine detrital matrix.

5 to 30, locally up to 80 m thick, the glaciofluvial sediments form extensive accumulations in the foreground of the glacial deposits. Their material is differentiated downstream. At the contact with the glacial till they are rich in coarse material, which further downslope gradually becomes sorted and finer. The longer transport it underwent, the more rounded the glaciofluvial material is.

The deluvial sediments are coarse-clastic to bouldery, accumulated on the slopes and at the foot of mountains. From a genetic point of view, they include deposits of rock falls, talus, talus cones, rock flows and seas of rock, debris cones and debris flows. Of these, the talus accumulations and cones attain the greatest thicknesses which vary from several metres to many tens of metres. They consist of irregularly deposited stones, boulders to blocks of rock (sometimes several m³ in size) without finer matrix. The mountain terrains of moderate altitude occupy the majority of Slovak territory. They comprise areas whose summits do not exceed 1,500 m plus intermontane depressions. Geologically, the category includes parts of the Flysch belt and the core mountains as well as the entire Klippen belt, Central Carpathians and volcanic mountains. Major genetic types of this group are deluvial, proluvial and fluvial deposits of mountain streams and to a limited extent also loess sediments.

The deluvial sediments form accumulations of various types depending on the character of the underlying rock and slope gradient. At the foot of slopes and in slope depressions their thickness attains several metres (in places over 10 m), whereas in elevated areas and on steep and upper portions of slopes the deluvia are thinner (often less than 2 - 3 m in thickness). Clayey-loamy deluvia with a variable proportion of the gravel and sand fraction form on fine-grained sediments of Neogene and Paleogene age. Mesozoic substratum gives rise to loamy, stony-loamy and stony talus. Stony and/or bouldery talus occurs mainly on steep and rocky slopes made of carbonate rocks, quartzites and quartzites or calcareous sandstones. These sediments are schematically illustrated on the maps.

The proluvial sediments form conical bodies sometimes connected with each other to form a discontinuous cover deposited by torrential waters on the foot of mountains. The proluvial sediments involve gravelly, sandy as well as fine-grained loams. Close to the mountains they are nonsorted or alternating in irregular layers dominated by medium and coarse, sometimes even bouldery, moderately to poorly rounded gravels with a smaller proportion of angular fragments. The proluvial sediment accumulations are largely 10 to 20 m thick, in down-faulted depressions with Quaternary fill their thickness attains several tens of metres. The youngest proluvial accumulations are less than 5 to 7 m in thickness.

The fluvial deposits of mountain streams form bottom fill composed of coarse to bouldery gravels frequently covered by loamy or sandy-loamy sediments up to 5 m, locally even 10 m thick.

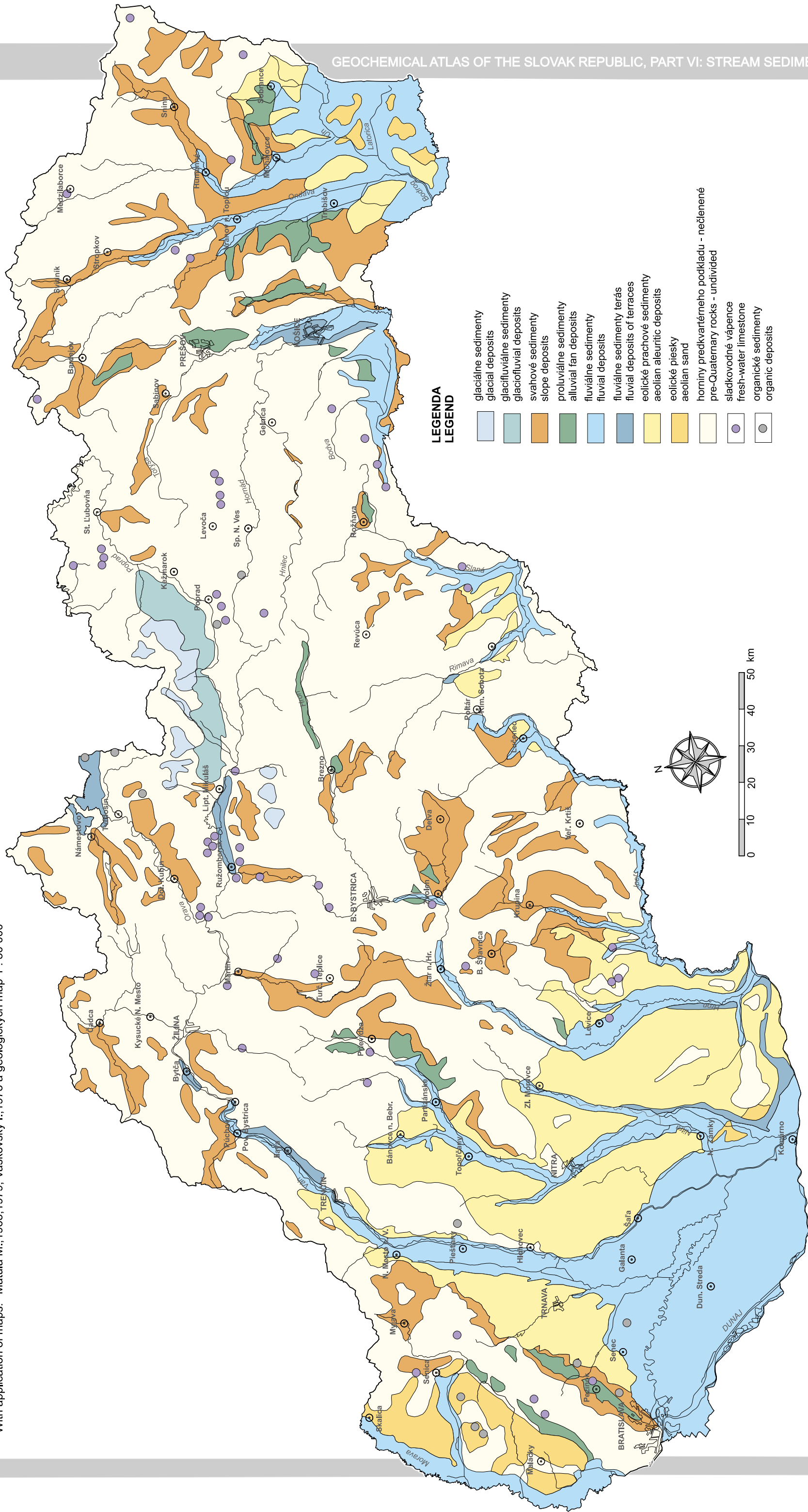
Loess sediments are of limited extent in the moderate-altitude area. They occur at the contact of the Trnavská and Nitrianska pahorkatina Hills with the core mountains and that of the Eastern Slovakian Lowland with Neogene volcanic mountains. The moderate-altitude area is dominated by deluvial loess. Its thickness (2 - 10 m) increases towards foothills.

The lowland area includes sediments of the Záhorie, Danube and Eastern Slovakian lowlands. Fluvial sediments here are of several types: fluvial terraces, deposits of lowland water courses and fills of young tectonic depressions. The fluvial terrace accumulations are mostly several metres, rarely over 10 m thick. The bulk of the accumulations consists of gravel sediments with a variable proportion of fine-grained or sandy fraction. This proportion depends upon the hydrodynamic conditions of the deposition. The terrace sediments are often overlain by coarser fine-grained silty or sandy sediments of different origin (e.g. aeolian, deluvial or proluvial sediments). The areally most widespread type of Quaternary sediments in Slovakia are deposits of lowland water courses. They typically involve three facies components: coarse-grained stream-bed sediments (stream-bed facies), floodplain fine-grained sediments (floodplain facies) and oxbow-lake sediments. The stream-bed sediments form a

Mapa genetických typov kvartérnych sedimentov Map of genetic types of Quaternary deposits

Zostavil: A. Klukanová(1999)
Compiled by:

S použitím map autorov: Baňacký V., 1973, 1988 a.b; Elečko M. et al,1985, Fusán O., et al,1967,
With application of maps: Matula M., 1965, 1979, Vaškovský I., 1973 a geologických máp 1 : 50 000



Obr. 5
Fig. 5

Sedimenty riečneho koryta vytvárajú spodný, 6 až 10 m hrubý komplex štrkov, piesčitých štrkov a pieskov. Faciálny komplex údolnej nivy tvorí povrchovú časť náplavov. Ide o ílovité až piesčité sedimenty hrúbky 3 až 5 m. Stavba kvartérnych fluviálnych sedimentov v mladých tektonických depresiách a v tektonicky poklesávajúcich častiach nížin je viaccyklickou stavbou. V centre Podunajskej nížiny, v oblasti Baka – Gabčíkovo, sa geofyzikálnymi meraniami zistila hrúbka fluviálnych sedimentov až 500 m.

Súvislejšie pokryvy sprašových a sprašoidných sedimentov sa vyskytujú na pahorkatinách a terasových stupňoch riek. Na okrajových častiach nížin, na styku s príslušnými pohoriami, sa vyskytujú sprašoidné sedimenty, ktoré potom siahajú na územie stredohorskej oblasti. Sprašové sedimenty sa delia na typické piesčité a ílovité spraše. Prevládajúce zrnitosťné zloženie typických spraší sa pohybuje v medziach 20–63 μm . Piesčité spraše sú charakteristické dominantnou zmesou zŕn veľkosti 20–60 μm a 200–500 μm . Dominantnou frakciou ílovitých spraší je aj prachovitá frakcia, ale obsah ílovitej je 25–30 % (zrnitosť menšia ako 2 μm).

Eolické piesky sa koncentrujú predovšetkým v nižšie položených častiach nížin, najmä pozdĺž väčších tokov. Smerom k pahorkatinám sa ich hrúbka aj plošný výskyt zmenšuje. Vytvárajú buď ploché, morfológicky málo členené pokryvy, alebo pre ne typický, intenzívne členitý dunový reliéf. Najmenšiu hrúbku dosahujú piesky agra-dačných valov v inundačnom území rieky Moravy (asi 2,5 m), na terasách až do 10 m. V dunách a zložitých presypoch lokálne presahuje ich hrúbka 20 až 30 m. Hrúbku do 50 m majú viete piesky uložené v tektonicky poklesnutých kvartérnych depresiách, ktoré zvyčajne vyplňujú spoločne s fluviálnymi alebo proluviálnymi sedimentmi v Zá-horskej nížine. Väčšina akumulácií eolických pieskov je pozdĺžneho tvaru smeru JV–SZ, čo je podmienené prevládajúcim smerom vetrov. Eolické piesky sú často premodelované činnosťou vody a niekedy obsahujú prímies drobných štrkových zŕn alebo prachovito-ílovitých častíc. Opracovanie a stupeň vytriedenia závisí od dĺžky eolického vývoja pieskov. V centrálnej časti nížiny sú jemnozrnné alebo strednozrnné, dobre opracované a dobre vytriedené (rovnozrnné). Tvoria ich prevažne kremenné zrná (nad 90 %), niekedy je zastúpený živec (do 5 až 10 %) a ťažké minerály.

Sedimenty lokálneho významu. Medzi sedimenty, ktoré majú pre tvorbu riečnych sedimentov a ich chemické zloženie lokálny, ale veľký význam, patria sladkovodné vá-pence, rašeliny a antropogénne sedimenty. Vyskytujú sa vo všetkých oblastiach. Pô-vod antropogénnych sedimentov je úzko spojený s hospodárskou činnosťou. Najčastejšie sa vyskytujú skládky domového a priemyselného odpadu, haldy a odkali-ská a iné. Najrozšírenejšie sú skládky odpadu, najmä neriadené, divoké skládky, pre-važne opustené, čiastočne rekultivované. V materiáli skládok prevažuje odpad z domácností a stavebných demolácií. Hrúbka takýchto skládok je rozličná, dosahu-je do 7 m. V rokoch 1992–1994 bolo na území Slovenska zaregistrovaných 8 389 takýchto skládok.

lower complex of gravels, sandy gravels and sands 6 - 10 m in thickness. The deposits are topped by the 3- to 5-m-thick floodplain facies complex consisting of clayey and sandy sediments. The structure of the Quaternary fluvial sediments in young tectonic depressions and down-faulted tracts of lowlands has a polycyclic pattern. In the Baka - Gabčíkovo area in the central Danube Lowland, geophysical survey has revealed that the fluvial sediments are as much as 500 m thick.

A more continuous cover of loess and loessy sediments is found in hilly terrains and on river terraces. On the margins of lowlands, at the contact with adjacent mountains occur loessy sediments which extend into the moderate-altitude mountainous area. The loess sediments involve typical sandy and clayey loess. The typical loess grainsize ranges between 20 and 63 μm . The sandy loess is characterized by grainsizes from 20 - 60 μm to 200 - 500 μm . The clay loess is dominated by the silt fraction, but the clay one accounts for 25 to 30 % (grainsize below 2 μm).

Aeolian sands concentrate mainly in low-lying tracts of lowlands, mostly along major water courses. Their thickness and areal extent diminish towards hilly terrains. They form either a flat, morphologically little dissected cover or a characteristic rolling dune relief. Levee sands in intermittently inundated areas of the River Morava have the smallest thickness (approx. 2.5 m), but on terraces it attains up to 10 m. In ordinary and complex dunes they are locally more than 20 - 30 m thick. Aeolian sands in the Záhorie Lowland accompanied by fluvial or proluvia sediments in down-faulted Quaternary depressions are up to 50 m in thickness. Qwing to the prevailing winds, the majority of the aeolian sand accumulations are elongate, trending SE - NW. The aeolian sands are often reworked by water and sometimes contain an admixture of small gravel pebbles or silt-loess particles. The reworking and sorting of the sands depend upon the duration of their aeolian history. In the centre of the lowland they are fine- or medium-grained, well rounded and sorted (even-grained). The vast majority of their grains consists of quartz (over 90 %), sometimes accompa-nied by feldspar (up to 5 - 10 %) and heavy minerals.

Sediments of local importance. Sediments which are of local, but great importance for the formation of stream sediments and their chemistry comprise freshwater limestones, peat and man-made sediments. They have been recorded in all the areas. The origin of the man-made sediments is closely related to economic activities. The most widespread are household- and industrial-waste landfills, dumps, tailings dumps, etc. Of these, waste dumps are most abundant, notably uncontrolled, wild, mostly abandoned, often lacking reclamation. The prevailing waste-dump materials are household waste and building materials from demolitions. The waste dumps are of various thickness, up to 7 m. Between 1992 and 1994, 8,389 such waste dumps were registered in Slovak territory.

LITERATÚRA / REFERENCES

Baňacký, V., 1988: Geologická mapa severnej časti Východoslovenskej nížiny 1 : 50 000. Bratislava, Geol. Úst. D. Štúra.

Baňacký, V., 1988: Geologická mapa južnej časti Východoslovenskej nížiny 1 : 50 000. Bratislava, Geol. Úst. D. Štúra.

Baňacký, V. a Sabol, A., 1973: Geologická mapa Záhorskej nížiny 1 : 50 000. Bratislava, Geol. Úst. D. Štúra.

Elečko, M., Gaál, L., Mello, J., Pristaš, J., Vass, D. a Vozárová, A., 1985: Geologická mapa Rimavskej kotliny a príľahlej časti Slovenského rudohoria 1 : 50 000. Bratislava, Geol. Úst. D. Štúra.

Fusán, O., Kodým, O., Matějka, A. a Urbánek, L., 1967: Geologická mapa ČSSR 1 : 500 000 – východ. Praha, Ústř. Úst. geol.

Kováčiková, M. a Segiň, J., 1995: Assessment of the territory of the Slovak Republik for waste disposal – Maps of the suitability the area for waste disposal, inventory of waste dumping grounds. Slovak Geol. Mag. (Bratislava), 3, 201–210.

Ložek, V., 1973: Příroda ve čtvrtohorách. Praha, Academia, 372 s.

Matula, M., 1965: Synoptical Engineering Geological Map of Slovakia 1 : 500 000. Bratislava, Slovenská kartografia, n. p.

Matula, M., 1979: Atlas ČSSR 1 : 500 000, inžinierska geológia.

Vaškovský, I., 1973: Geologická mapa kvartéru Slovenska 1 : 500 000. Bratislava, Geol. Úst. D. Štúra.

Vaškovský, I., 1977: Kvartér Slovenska. Bratislava, Geol. Úst. D. Štúra, 247 s.

Tab. 4 Priemerný obsah oxidov hlavných prvkov a vybraných vedľajších prvkov v rôznych geologických prostrediach – údaje z literatúry.
Tab. 4 The average concentrations of oxides and selected minor elements in different geological environments – data from literature.
(1 - Wedepohl, K. H., 1969, 2 - Bouška, V. et al., 1980, 3 - Čadek, J., Moldan, B. in Svoboda, J. et al., 1983, 4 - Koljonen, T. (editor), 1992, 5 - Taylor, S. R., 1964, 6 - Turekian, K. K., Wedepohl, K.H., 1961, 7 - Polanski, A., Smulikowski, K., 1978, 8 - Taylor, S. R., Mc.Lennan, S. M., 1985, 9 - White, A. J.R., Chappel, B. W., 1983, 10 - Pettijohn, F. J., Potter, P. J., Siever, R. 1972, 11 - Ure, A. M., Berrow, L. M., 1982)

		Ag (mg.kg ⁻¹)	Al ₂ O ₃ (%)	As (mg.kg ⁻¹)	B (mg.kg ⁻¹)	Ba (mg.kg ⁻¹)	Be (mg.kg ⁻¹)	Bi (mg.kg ⁻¹)	CaO (%)	Cd (mg.kg ⁻¹)	Ce (mg.kg ⁻¹)	Co (mg.kg ⁻¹)
Kontinentálna kôra	Continental crust	0,08 ⁸	15,9 ⁸	1,0 ⁸	10 ⁸	250 ⁸	1,5 ⁸	0,06 ⁸	7,4 ⁸	0,098 ⁸	33 ⁸	29 ⁸
Vrchná kôra	Upper crust	0,05 ⁸	15,2 ⁸	1,5 ⁸	15 ⁸	550 ⁸	3,0 ^{4,8}	0,127 ⁸	4,2 ⁸	0,098 ⁸	64 ⁸	10 ⁸
Ultrabázické horniny	Ultramatic rocks	0,06 ³	3,8 ^{3,4}	1,0 ⁸	5 ¹	0,4 ³	0,3 ⁴	0,01 ⁴	3,5 ^{3,4}	0,1 ³	3 ⁴	150 ³
Bázické horniny	Mafic rocks	0,11 ³	14,74 ³	1,5 ¹	8 ¹	253 ¹	1,0 ³	0,007 ³	10,6 ³	0,22 ³	48 ³	48 ³
Diority / andezity	Diorites/Andesites		16,4/17,3 ¹	2,1 ¹		714 ¹	1,5 ¹		8,40/7,92 ¹		-/60 ¹	
Granodiority / dacity	Granodiorites/Dacites		15,7/15,6 ¹		15 ^{1/-}	873 ¹	2,0 ⁶		3,56/5,53 ¹		34,2 ^{1/-}	
Granity / ryolity	Granites/Rhyolites		13,9/13,0 ¹	-/3,5 ¹	12/24 ¹	732 ¹	3,0 ⁶		0,84/0,68 ¹	0,1-0,2 ¹	-/44 ¹	
Granitoidy	Granitoids	0,04 ¹	14,47 ¹	1,5 ¹	10 ¹	873 ¹	5,0 ¹	0,1 ¹	1,99 ¹	0,15 ¹	115 ¹	2 ¹
Droby	Greywackes		13,5 ¹⁰		35 ¹	566 ⁸		0,62 ¹	2,5 ²		62 ¹	17 ⁸
Pieskovce	Sandstones	0,01 ³	4,7 ^{3,7,04}	1,0 ^{1,3}	30 ¹	300 ⁴	0,7 ⁴	0,05 ⁴	3,52 ²	0,01 ³	33 ¹	0,3 ^{3,4}
Bridlice a ílovce	Shales, Claystones	0,07 ³	15,1 ³	13,0 ^{1,3,4}	130 ^{1,4}	546 ¹	< 3 ¹	0,25 ⁴	3,11 ²	0,8 ¹	67 ¹	19 ³
Karbonátové horniny	Carbonatic rocks	0,01 ³	0,79 ³	1,0 ^{1,3}	20 ³	90 ¹	0,1 ³		42,2 ³	0,035 ³	11,5 ³	0,1 ³
Vápence	Limestones	0,01 ⁴		1,0 ¹	20 ^{1,4}	90 ⁴	0,5 ⁴	0,1 ⁴	53,1 ⁴	0,035 ⁶	6,5 ¹	0,1 ⁴
Ruly	Gneisses		12-24 ¹	2,0 ¹	5 ¹	430-1050 ¹	3,5 ¹	0,04 ¹	3,3 ¹	0,14 ¹		
Fylity	Phyllites		12-20 ¹		31 ⁸	643 ⁸		0,15 ⁸	2,3-4,0 ¹		46 ⁸	33,4 ⁸
Amfibolity	Amphibolites		8-22 ¹	2,2 ¹	25 ¹	67-817 ¹	2,2 ¹		4,5 ¹			
		FeO _T (%)	Ga (mg.kg ⁻¹)	Hg (mg.kg ⁻¹)	K ₂ O (%)	La (mg.kg ⁻¹)	Li (mg.kg ⁻¹)	MgO (%)	MnO (%)	Mo (mg.kg ⁻¹)	Na ₂ O (%)	Ni (mg.kg ⁻¹)
Kontinentálna kôra	Continental crust	9,1 ⁸	18 ⁸		2,5 ⁵	16 ⁸	13 ^{1,8}	5,3 ⁸	0,19 ⁸	1,2 ¹	3,1 ⁸	105 ⁸
Vrchná kôra	Upper crust	4,5 ⁸	17 ⁸	0,02 ⁴	3,4 ⁸	30 ^{4,8}	20 ^{1,4,8}	2,2 ⁸	0,084 ¹	1,5 ⁸	3,9 ⁸	20 ⁸
Ultrabázické horniny	Ultramatic rocks	12,14 ³	1,5 ³	0,04 ⁴	0,6 ⁴	1 ⁴	0,X ⁶	33,83 ³	0,14 ¹	0,3 ^{1,3,4}	0,6 ³	2000 ^{3,4}
Bázické horniny	Mafic rocks	11,13 ³	17 ³	0,09 ¹	1,0 ³	15 ³	17 ³	7,6 ³	0,19 ³	1,5 ³	2,4 ³	130 ³
Diority / andezity	Diorites/Andesites	9,4/8,6 ¹	17 ¹		2,12/2,04 ¹	-/31 ¹	20 ^{1/-}	6,12/4,36 ¹	0,18/0,15 ¹	1,0 ¹	2,61/3,58 ¹	-/18 ¹
Granodiority / dacity	Granodiorites/Dacites	3,8/5,0 ¹	18 ¹		2,87/2,67 ¹	25,3 ^{1/-}	20 ^{1/-}	1,57/2,12 ¹	0,05/0,12 ¹	1,0 ⁶	3,4 ⁴	
Granity / ryolity	Granites/Rhyolites	2,4/1,9 ¹	18,5 ¹	0,08 ¹	4,50/4,58 ¹	-/28 ¹	30 ^{1/-}	0,52/0,32 ¹	0,03/0,08 ¹	1,3 ⁶	3,48/3,38 ¹	0,5 ⁵ / ^{<} 6 ¹
Granitoidy	Granitoids	3,19 ¹	16 ¹	0,07 ¹	4,11 ¹	61 ¹	38 ¹	0,88 ¹	0,06 ¹	1,3 ¹	3,48 ¹	5 ¹
Droby	Greywackes	4,94 ²	18,3 ⁸		1,9 ⁸	33 ¹		2,1 ¹	0,089 ¹	0,2 ⁸	2,9 ²	40 ¹
Pieskovce	Sandstones	1,27 ²	8 ⁴	0,03 ¹	1,32 ¹	17 ¹	38 ¹	1,17 ¹	0,02 ¹	0,3 ^{1,4}	1,4 ¹	21 ¹
Bridlice a ílovce	Shales, Claystones	6,47 ²	20 ⁸	0,4 ^{1,3}	3,24 ¹	45 ¹	66 ³	2,44 ¹	0,11 ^{3,4}	2,0 ⁴	1,3 ^{2,3}	67 ¹
Karbonátové horniny	Carbonatic rocks	0,49 ³	2,5 ¹	0,04 ^{1,3}	0,33 ³	1 ³	5 ¹	7,79 ³	0,14 ³	0,4 ^{1,3}	0,05 ³	20 ³
Vápence	Limestones	0,6 ⁴		0,031 ¹¹	0,31 ¹	4,1 ¹		0,66 ⁴	0,07 ¹	0,3 ⁴	0,17 ¹	1,5 ¹
Ruly	Gneisses	7,07 ¹	16 ¹					3,16 ¹	0,077 ¹	0,5 ¹		35 ¹
Fylity	Phyllites	8,29 ⁸	17 ⁸		3,8 ⁸	22,2 ⁸		5,18 ⁸	0,103 ⁸	1,2 ¹	1,02 ⁸	484 ⁸
Amfibolity	Amphibolites	12,87 ¹	19 ¹					7,41 ¹	0,203 ¹			
		Sb (mg.kg ⁻¹)	Se (mg.kg ⁻¹)	SiO ₂ (%)	Sn (mg.kg ⁻¹)	Sr (mg.kg ⁻¹)	TiO ₂ (%)	Tl (mg.kg ⁻¹)	V (mg.kg ⁻¹)	W (mg.kg ⁻¹)	Y (mg.kg ⁻¹)	Zn (mg.kg ⁻¹)
Kontinentálna kôra	Continental crust	0,2 ⁸	0,05 ⁸	57,3 ⁸	2,5 ⁸	260 ⁸	0,9 ⁸	0,36 ⁸	230 ⁸	1,0 ⁸	20 ⁸	80 ⁷
Vrchná kôra	Upper crust	0,2 ^{8,4}	0,05 ^{4,8}	66,0 ⁸	5,5 ⁸	350 ⁸	0,5 ⁸	0,75 ⁸	60 ⁸	2,0 ⁸	22 ⁸	71 ⁸
Ultrabázické horniny	Ultramatic rocks	0,1 ^{1,3,4}	0,13 ¹	43,8 ^{1,3}	0,5 ^{1,3}	10 ⁴	1,7 ¹	0,07-0,3 ¹	80 ⁴	0,1-0,8 ¹	2 ⁴	56 ¹
Bázické horniny	Mafic rocks	0,1-0,2 ¹	0,13 ¹	48,4 ¹	1,2 ¹	465 ³	2,3 ³	0,05-0,7 ¹	250 ³	0,5-1,0 ¹	21 ³	105 ³
Diority / andezity	Diorites/Andesites	0,2 ¹	-/0,008 ¹	51,9/54,2 ¹	1,3 ¹	472/431 ¹	1,5/1,31 ¹	0,7/0,3 ¹	148 ^{1/-}	0,15 ⁷	-/35 ¹	70 ¹
Granodiority / dacity	Granodiorites/Dacites	0,2 ¹	0,2 ^{1/-}	66,3/63,6 ¹	1,8 ^{1/-}	457/317 ¹	0,57/0,64 ¹	1,4/0,9 ¹	93/99 ¹	2,7 ^{1/-}	24,6 ^{1/-}	52,4/61 ¹
Granity / ryolity	Granites/Rhyolites	0,2 ¹	0,2 ^{1/-}	72,1/73,7 ¹	4 ¹	147/115 ¹	0,37/0,20 ¹	0,6-3,5 ¹	72 ^{1/-}	2,0 ^{1/-}	-/28 ¹	48/70 ¹
Granitoidy	Granitoids	0,24 ¹	0,05 ¹	70,18 ¹	3,1 ¹	440 ¹	0,5 ^{1,4}	1,95 ¹	72 ¹	2,2 ¹	39 ¹	53,3 ¹
Droby	Greywackes			66,7 ²		218 ⁸	0,6 ¹	0,3 ¹	147 ⁸		31 ¹	
Pieskovce	Sandstones	0,05 ⁴	0,05-0,08 ⁶	78,6 ³	0,6 ⁴	100 ⁴	0,38 ¹	1,0 ¹	20 ^{3,4}	1,6 ^{1,3}	15 ^{1,4}	20 ⁴
Bridlice a ílovce	Shales, Claystones	1-2 ¹	0,6 ^{1,3}	58,1 ²	5 ^{1,4}	250 ⁴	0,87 ¹	0,9 ¹	130 ^{3,4}	1,9 ¹	30 ^{1,4}	100 ⁴
Karbonátové horniny	Carbonatic rocks	0,2 ³	0,08 ³	5,1 ³	0,1 ³	610 ^{3,6}	0,14 ¹	0,05 ¹	20 ^{3,6}		30 ³	20 ³
Vápence	Limestones	0,15 ⁴	0,05-0,08 ⁶	6,6 ⁴	0,3 ⁴	500 ⁴	0,07 ⁴	0,05 ⁴	15 ⁴	0,6 ^{1,3}	3,8 ¹	20 ¹
Ruly	Gneisses			64,8 ¹		69-600 ¹	0,5 ¹	0,1-0,8 ¹	56,6 ¹			65 ¹
Fylity	Phyllites	3,1 ¹		60 ¹	10,6 ⁸	63 ¹	0,51 ⁸	0,27-0,66 ¹	128 ⁸	4,7 ¹	25 ⁸	40 ¹
Amfibolity	Amphibolites			50,3 ¹		150-300 ¹	1,6 ¹	0,43-3 ¹		4,0 ¹		159 ¹
		Cu (mg.kg ⁻¹)	F (mg.kg ⁻¹)	Pb (mg.kg ⁻¹)	Rb (mg.kg ⁻¹)	Cr (mg.kg ⁻¹)	P ₂ O ₅ (%)	Zr (mg.kg ⁻¹)				
Kontinentálna kôra	Continental crust	75 ⁸		8 ⁸	32 ⁸	185 ⁸		100 ⁸				
Vrchná kôra	Upper crust	25 ⁸	650 ⁴	20 ⁸	112 ⁸	35 ⁸	0,21 ⁴	190 ⁸				
Ultrabázické horniny	Ultramatic rocks	40 ⁴	100 ^{1,3}	0,3 ¹	0,2 ¹	2300 ⁴	0,05 ^{1,3,4}	45 ^{1,4}				
Bázické horniny	Mafic rocks	87 ³	390 ¹	3 ¹	30 ³	170 ³	0,25 ³	120 ¹				
Diority / andezity	Diorites/Andesites	50/55 ¹	400/210 ¹	5-15 ¹	88 ¹	25-100 ¹¹	0,35/0,28 ¹	-/120 ¹				
Granodiority / dacity	Granodiorites/Dacites	13/6 ¹	870 ^{1/-}	15 ^{1/-}	122/55 ¹	-/18 ¹	0,21/0,17 ¹	140/150 ¹				
Granity / ryolity	Granites/Rhyolites	13/6 ¹	870/480 ¹	23,6/24 ¹	170/191 ¹	1-30 ¹¹	0,20/0,13 ¹	175/388 ¹				
Granitoidy	Granitoids	13,5 ¹	800 ¹	23 ¹	170 ¹	34 ¹	0,19 ¹	170 ¹				
Droby	Greywackes	301	1801	9,7 ⁸	75,3 ⁸	75 ⁸	0,13 ¹	387 ¹				
Pieskovce	Sandstones	10-20 ¹	200 ⁴	10 ^{1,4}	46 ¹	35 ^{3,4}	0,06 ¹	204 ¹				
Bridlice a ílovce	Shales, Claystones	39 ¹	740 ³	23,3 ¹	164 ¹	90 ³	0,15 ¹	160 ^{3,4}				
Karbonátové horniny	Carbonatic rocks	6 ^{1,3,4}	330 ³	5 ¹	3 ³	11 ³	0,068 ¹	18 ¹				
Vápence	Limestones		220 ¹	5-8 ¹	4 ⁴	1-16 ¹¹	0,07 ¹	20 ⁴				
Ruly	Gneisses	22 ¹		17 ¹	186 ¹	88 ¹	0,22 ¹	176 ¹				
Fylity	Phyllites	51 ⁸		11,7 ⁸	28 ⁸	740 ⁸	0,17 ¹	138 ¹				
Amfibolity	Amphibolites	66,6 ¹	800 ¹	16 ¹		220 ¹	0,30 ¹	127 ¹				

Tab. 3 : Základné matematicko-štatistické charakteristiky 16 skupín hornín Slovenska (S1 až S16)

S1 - Granitoidy - paleozoikum

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO _T	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Ag	As	B	Ba	Be	Ce
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹
Mean	70.09	0.453	15.13	2.58	0.045	0.98	2.00	3.80	3.12	0.22		2.3	11.4	911	2.4	64.5
Standard Deviation	3.42	0.284	1.26	1.53	0.020	0.61	0.99	0.69	0.93	0.13		2.0	6.2	358	1.0	25.4
Median	70.50	0.380	14.94	2.33	0.040	0.82	1.97	3.81	3.02	0.19		1.7	10.2	880	2.3	61.6
Minimum	58.60	0.020	11.69	0.14	0.010	0.02	0.01	0.15	1.10	0.01	0.02	0.3	1.5	126	0.5	10.0
Maximum	77.50	1.670	20.62	9.42	0.120	3.98	5.53	5.63	6.43	0.88	2.40	12.0	37.0	2180	8.1	147.0
Detection limit (d. l.)	0.01	0.001	0.01	0.01	0.001	0.001	0.001	0.01	0.01	0.01	0.04	0.1	3	30	0.1	10
Number of values below d. l.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	120	0	3	0	0	0
Count	667	663	667	629	652	660	667	665	667	565	197	198	467	610	511	362

S2 - Granity gemerika - paleozoikum

Aritmetický priemer	75.70	0.155	12.84	1.46	0.027	0.33	0.67	3.21	4.31	0.20		11.8	148.9	114	4.4	27.4
Štandardná odchýlka	1.35	0.091	0.61	0.48	0.010	0.22	0.34	0.68	1.11	0.09		9.4	162.4	63	1.3	15.9
Medián	75.90	0.100	12.75	1.43	0.030	0.23	0.60	3.10	4.70	0.20		9.4	81.0	100	4.3	26.0
Minimum	72.10	0.070	11.70	0.67	0.003	0.10	0.10	0.90	1.50	0.10	0.10	0.5	3.0	40	2.4	4.0
Maximum	78.20	0.400	14.10	2.85	0.040	1.00	1.60	4.60	5.80	0.40	0.10	39.7	510.0	310	7.4	56.0
Medza stanovenia (m.s.)	0.01	0.001	0.01	0.01	0.001	0.001	0.001	0.01	0.01	0.01	0.04	0.1	3	30	0.1	10
Počet hodnôt pod m.s.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Počet vzoriek súboru	37	36	37	35	35	35	37	37	37	37	34	31	32	35	36	35

S3 - Metapsamity - paleozoikum

Mean	73.96	0.506	12.45	3.55	0.046	1.38	0.96	2.02	2.32	0.12		5.6	55.5	449	2.0	48.2
Standard Deviation	7.66	0.268	3.57	1.80	0.033	0.91	0.93	1.33	1.09	0.07		5.6	58.6	214	0.8	18.5
Median	72.32	0.530	13.15	3.42	0.040	1.29	0.62	2.15	2.22	0.12		3.7	40.0	421	1.9	47.5
Minimum	60.20	0.050	2.79	0.61	0.003	0.12	0.03	0.04	0.44	0.01	0.02	0.2	1.5	55	0.5	12.0
Maximum	93.85	1.080	18.66	9.85	0.170	3.81	3.93	4.69	5.52	0.43	2.20	26.5	345.0	1107	4.7	91.0
Detection limit (d. l.)	0.01	0.001	0.01	0.01	0.001	0.001	0.001	0.01	0.01	0.01	0.04	0.1	3	30	0.1	10
Number of values below d. l.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	63	0	1	0	0	0
Count	167	165	166	157	167	165	166	167	166	165	104	117	124	164	164	112

S4 - Metapelity - paleozoikum

Aritmetický priemer	61.93	0.749	18.24	6.21	0.090	2.26	0.89	1.72	3.52	0.20		6.9	51.9	602	2.9	73.1
Štandardná odchýlka	5.28	0.260	2.78	3.36	0.082	0.98	0.91	1.04	1.08	0.09		7.6	39.0	181	1.0	19.9
Medián	61.62	0.789	17.87	5.81	0.069	2.13	0.53	1.58	3.45	0.19		4.6	45.0	599	3.0	70.0
Minimum	48.99	0.040	11.08	0.11	0.002	0.20	0.03	0.04	0.92	0.03	0.02	0.1	1.5	85	0.6	29.0
Maximum	76.53	1.795	24.79	15.59	0.470	6.21	4.21	4.44	5.99	0.57	0.62	35.5	185.0	1178	5.5	126.0
Medza stanovenia (m.s.)	0.01	0.001	0.01	0.01	0.001	0.001	0.001	0.01	0.01	0.01	0.04	0.1	3	30	0.1	10
Počet hodnôt pod m.s.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	93	0	2	0	0	0
Počet vzoriek súboru	201	202	199	200	202	201	200	202	200	199	128	143	139	195	190	134

S5 - Prevažne kyslé metavulkanity - paleozoikum

Mean	71.66	0.384	13.96	2.84	0.051	1.15	0.58	2.08	4.14	0.11		3.5	67.1	435	2.7	58.6
Standard Deviation	5.13	0.230	2.07	2.11	0.046	0.75	0.65	1.89	2.21	0.07		3.3	89.4	285	0.9	20.7
Median	70.43	0.342	14.81	2.16	0.044	0.95	0.28	2.10	3.86	0.11		2.1	35.0	401	2.6	60.0
Minimum	58.25	0.020	6.98	0.13	0.003	0.05	0.02	0.02	0.19	0.02	0.02	0.05	5.0	15	0.5	14.0
Maximum	83.37	0.823	18.52	9.75	0.255	3.10	2.50	7.02	9.90	0.31	1.44	15.4	529.0	1,076	4.6	123.0
Detection limit (d. l.)	0.01	0.001	0.01	0.01	0.001	0.001	0.001	0.01	0.01	0.01	0.04	0.1	3	30	0.1	10
Number of values below d. l.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	62	2	0	2	0	0
Count	114	114	113	112	112	113	112	113	114	113	101	107	101	112	99	103

S6 - Intermediárne až bazické metavulkanity - paleozoikum

Aritmetický priemer	48.51	1.459	14.71	11.41	0.189	6.36	7.80	3.27	0.68	0.25		3.8	11.4	134	0.8	25.8
Štandardná odchýlka	3.92	0.658	2.06	3.45	0.052	1.84	3.05	1.30	0.64	0.18		3.5	9.4	120	0.5	17.3
Medián	48.37	1.393	14.96	11.11	0.189	6.56	8.06	3.24	0.46	0.21		2.8	10.0	96	0.7	24.0
Minimum	35.39	0.050	5.86	5.03	0.020	0.73	0.98	0.07	0.02	0.02	0.02	0.1	3.0	15	0.1	5.0
Maximum	58.61	3.309	18.97	20.88	0.317	9.65	13.46	5.99	2.67	1.21	2.60	16.3	45	433	2.3	69
Medza stanovenia (m.s.)	0.01	0.001	0.01	0.01	0.001	0.001	0.001	0.01	0.01	0.01	0.04	0.1	3	30	0.1	10
Počet hodnôt pod m.s.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	42	0	0	17	1	17
Počet vzoriek súboru	109	109	109	94	107	108	108	128	112	103	70	102	96	86	106	106

S7 - Vápence - paleozoikum

Mean	9.29	0.092	1.19	0.87	0.169	0.89	48.72	0.10	0.36	0.13		4.8	5.2	77	0.3	
Standard Deviation	6.62	0.068	0.93	0.61	0.162	0.48	6.11	0.13	0.30	0.05		4.4	6.0	55	0.2	
Median	7.49	0.065	1.11	0.68	0.100	0.68	51.32	0.03	0.31	0.15		3	3	62	0.2	
Minimum	2.29	0.010	0.15	0.11	0.030	0.51	36.67	0.01	0.03	0.04	0.02	0.5	1.5	24	0.1	5
Maximum	21.45	0.220	2.93	2.27	0.480	2.20	55.28	0.36	0.91	0.20	0.08	16.1	22	190	0.8	40
Detection limit (d. l.)	0.01	0.001	0.01	0.01	0.001	0.001	0.001	0.01	0.01	0.01	0.04	0.1	3	30	0.1	10
Number of values below d. l.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	13	0	5	0	4	8
Count	11	10	10	11	11	11	11	10	10	11	15	15	13	15	15	13

S8 - Dolomity a magnezity - paleozoikum

Aritmetický priemer	9.58	0.037	0.73	1.41	0.137	30.40	11.57	0.16	0.06	0.19		2.3			0.3	
Štandardná odchýlka	5.05	0.024	0.36	0.64	0.049	11.15	13.51	0.13	0.03	0.14		2.2			0.2	
Medián	7.68	0.035	0.68	1.46	0.155	34.94	1.11	0.12	0.06	0.16		1.6			0.4	
Minimum	4.46	0.009	0.27	0.59	0.050	16.33	0.40	0.02	0.01	0.03	0.02	0.05	1.5	15	0.1	5
Maximum	21.06	0.090	1.40	2.65	0.190	41.92	29.34	0.39	0.10	0.52	0.06	6.1	27	26	0.6	10
Medza stanovenia (m.s.)	0.01	0.001	0.01	0.01	0.001	0.001	0.001	0.01	0.01	0.01	0.04	0.1	3	30	0.1	10
Počet hodnôt pod m.s.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10	1	7	6	0	13
Počet vzoriek súboru	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	13	13	13	13	13	14
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO _T	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Ag	As	B	Ba	Be	Ce

Cd mg.kg ⁻¹	Co mg.kg ⁻¹	Cr mg.kg ⁻¹	Cu mg.kg ⁻¹	F mg.kg ⁻¹	Ga mg.kg ⁻¹	Hg mg.kg ⁻¹	La mg.kg ⁻¹	Li mg.kg ⁻¹	Ni mg.kg ⁻¹	Pb mg.kg ⁻¹	Rb mg.kg ⁻¹	Sb mg.kg ⁻¹	Se mg.kg ⁻¹	Sn mg.kg ⁻¹	Sr mg.kg ⁻¹	V mg.kg ⁻¹	Y mg.kg ⁻¹	Zn mg.kg ⁻¹	Zr mg.kg ⁻¹
	5.4	22.1	9.6	275	16.6	0.073	34.1	29.8	7.7	19.7	94.7	0.76		3.2	390.1	37.3	14.4	55.5	137.0
	4.3	14.3	13.0	155	5.4	0.080	13.2	17.8	4.9	11.2	35.0	0.97		2.3	221.0	24.8	7.8	22.3	61.4
	4.1	20.2	5.0	200	17.0	0.040	33.0	24.0	7.0	19.0	92.7	0.50		2.5	351.5	32.0	13.0	56.0	137.0
0.05	0.5	2.5	0.5	100	5.0	0.005	1.0	3.0	1.0	0.5	30.0	0.05	0.03	0.5	25.0	2.5	0.5	5.0	5.0
1.00	26.0	76.0	87.0	800	40.0	0.330	83.0	93.0	32.0	52.0	256.0	5.31	0.50	11.0	1200.0	120.0	55.0	121.0	380.0
0.10	1.0	5.0	1.0	50	5.0	0.01	1	1	1	1	5	0.1	0.05	1	5	5	1	1	1
125	27	43	20	0	0	20	0	0	0	1	0	33	140	18	0	9	1	0	0
196	538	606	566	200	361	151	328	451	600	551	519	324	178	420	612	612	600	445	612

	1.3	16.3	7.1	989	21.3		10.1	37.1	3.0	10.4	302.1	1.96		25.6	40.7	9.6	22.4	22.2	50.2
	0.9	6.0	3.3	1185	5.5		6.7	17.5	1.5	6.6	109.7	1.13		26.9	13.3	6.9	7.7	12.7	33.0
	1.0	14.0	7.0	530	20.0		9.0	32.0	2.0	10.0	270.0	1.80		16.0	40.0	9.0	25.0	19.0	38.0
1	0.4	8.0	2.0	90	13.0		1.2	12.0	2.0	1.0	96.0	0.40		7.0	20.0	2.0	8.0	5.0	11.0
3	4.0	31.0	17.0	5100	32.0		29.0	84.0	7.0	30.0	660.0	5.60		141.0	70.0	27.0	33.0	52.0	133.0
0.10	1.0	5.0	1.0	50	5.0		1	1	1	1	5	0.1		1	5	5	1	1	1
0	0	0	0	0	0		0	0	0	0	0	0		0	0	0	0	0	0
36	35	35	35	31	36		36	35	36	36	35	33		34	35	36	36	36	35

	6.3	54.2	19.0	315	15.7	0.278	31.1	24.3	21.6	5.6	88.4	1.86		3.0	103.2	64.2	19.1	41.3	156.7
	5.5	29.7	23.6	175	7.7	0.541	12.4	14.8	13.4	9.2	45.7	2.72		3.0	85.8	40.1	9.6	26.2	83.3
	4.0	50.0	10.4	295	15.0	0.040	30.0	20.5	20.0	2.9	78.0	0.85		2.0	77.0	55.0	18.0	36.2	155.0
0.05	0.5	5.0	0.5	50	2.5	0.005	9.0	5.0	1.0	0.5	20.0	0.05	0.03	0.5	2.5	9.0	5.0	4.0	5.0
1.00	27.0	160.0	114.7	910	37.9	2.390	66.0	70.0	85.0	68.0	227.0	12.00	0.31	13.0	376.0	196.0	54.0	100.0	390.0
0.10	1.0	5.0	1.0	50	5.0	0.01	1	1	1	1	5	0.1	0.05	1	5	5	1	1	1
88	10	0	5	0	8	11	0	0	0	48	0	4	96	1	2	0	0	0	0
129	156	150	162	138	132	115	112	164	164	149	166	90	105	122	165	162	149	156	161

	10.4	76.4	21.7	478	23.5	0.053	42.1	36.6	32.0	5.4	130.2	1.22		3.9	106.7	108.3	28.7	75.9	175.6
	6.5	32.1	15.2	203	6.3	0.098	12.2	17.4	14.2	6.0	48.4	1.33		2.0	70.0	34.2	7.4	30.6	60.8
	9.0	85.0	20.0	440	23.0	0.020	41.0	34.0	32.0	3.0	124.0	0.80		4.0	87.5	106.0	28.0	78.5	175.0
0.05	0.5	10.0	0.5	51	7.0	0.005	10.0	4.0	1.0	0.5	31.0	0.05	0.03	1.0	8.0	30.0	10.0	2.0	17.0
1.00	30.0	135.0	67.0	1240	40.0	0.630	71.0	86.0	80.0	25.2	248.0	8.00	0.80	10.0	320.0	185.0	52.0	155.0	337.0
0.10	1.0	5.0	1.0	50	5.0	0.01	1	1	1	1	5	0.1	0.05	1	5	5	1	1	1
123	4	0	4	0	0	17	0	0	0	43	0	2	99	0	0	0	0	0	0
165	193	179	197	157	173	137	127	190	195	173	194	119	122	149	194	188	177	188	193

	3.3	28.3	8.3	464	15.6	0.192	36.3	26.6	9.6	3.7	137.9	1.22		4.0	53.3	32.0	26.8	41.7	139.9
	3.2	21.4	11.2	254	4.4	0.344	14.3	13.4	7.1	4.1	58.2	1.02		3.0	61.3	22.4	13.8	32.2	81.1
	2.0	25.0	4.5	425	16.0	0.045	34.0	26.0	7.0	2.0	128.5	1.00		3.0	28.0	26.0	24.0	35.0	135.5
0.05	0.5	2.5	0.5	25	2.5	0.005	9.0	2.0	1.0	0.5	16.0	0.20	0.03	0.5	2.5	2.5	5.0	2.0	23.0
1.20	16.0	92.0	65.7	1260	26.0	1.670	89.0	63.0	31.0	19.0	267.0	5.20	0.12	16.0	274.0	85.0	70.0	189.0	424.0
0.10	1.0	5.0	1.0	50	5.0	0.01	1	1	1	1	5	0.1	0.05	1	5	5	1	1	1
52	28	10	1	2	1	6	0	0	0	31	0	0	94	2	3	10	0	0	0
99	100	110	110	88	97	98	93	91	103	111	112	88	97	102	112	111	100	104	112

	32.8	187.2	36.0	327	15.1	0.074	17.3	37.4	58.4	5.0	27.6	1.40		2.3	189.5	235.4	24.7	108.8	145.5
	12.9	131.0	30.4	189	5.8	0.244	9.2	30.3	44.1	7.4	22.4	1.49		1.1	99.8	97.1	8.4	64.8	87.1
	33.0	185.0	27.0	300	14.0	0.020	15.0	30.0	50.5	2.0	21.0	0.90		2.0	178.0	230.0	24.0	99.0	121.0
0.05	6.0	2.5	0.5	25	5.0	0.005	2.0	3.0	2.0	0.5	5.0	0.10	0.03	0.5	12.0	10.0	5.0	9.0	18.0
2.0	66	545	133	810	30	1.600	39.0	143.0	220.0	40.0	109.4	6.50	0.14	6.0	440.0	462.0	46.0	305.0	447.0
0.10	1.0	5.0	1.0	50	5.0	0.01	1	1	1	1	5	0.1	0.05	1	5	5	1	1	1
60	0	2	4	3	0	22	0	0	0	31	0	0	38	2	0	0	0	0	0
111	117	104	118	100	110	104	99	104	116	93	93	104	51	113	116	119	113	111	121

0.27	1.9	9.6	6.4	194		0.078	6.8	18.2	6.2	4.0		1.07			352.69	11.8	8.2	7.2	12
0.31	1.4	6.2	3.3	70		0.082	5.7	4.6	6.3	2.0		0.86			228.91	7.4	4.1	6.5	9.9
0.2	1.0	8.0	6.0	180		0.050	4.0	18.0	6.0	3.4		0.85			256.0	12.0	7.0	6.0	6.5
0.05	0.5	2.5	3.0	100	2.5	0.010	2.0	12.0	0.5	1.5	2.5	0.10	0.03	0.5	168.0	3.0	3.0	0.5	4.0
1.1	5	21	16	300	2.5	0.260	17	32	25	8.6	24	2.7	0.25	2.0	846.0	27.0	16.0	25.0	38.0
0.10	1.0	5.0	1.0	50	5.0	0.01	1	1	1	1	5	0.1	0.05	1	5	5	1	1	1
6	1	3	0	0	15	0	0	0	1	0	8	0	10	9	0	0	0	2	0
15	15	15	14	11	15	13	13	14	15	14	15	14	13	15	13	15	15	15	14

	2.6		3.8	194		0.017	2.4	7.5	6.8	2.0		0.82			14.8	8.8	5.2	2.7	8.5
	2.0		2.0	71		0.020	1.1	4.7	3.4	1.1		0.89			15.0	6.8	2.8	2.0	5.7
	2.0		3.0	200		0.010	2.0	7.0	6.0	2.1		0.45			10.0	7.0	4.0	3.0	8.0
0.05	0.8	2.5	2.0	100	2.5	0.005	0.5	0.5	2.0	0.5	2.5	0.05	0.03	0.5	1.0	2.5	0.5	0.5	0.5
0.2	8	15	9	290	2.5	0.080	5	15	14	4.5	2.5	3.5	0.25	2	40.0	23.0	12.0	6.0	22.0
0.10	1.0	5.0	1.0	50	5.0	0.01	1	1	1	1	5	0.1	0.05	1	5	5	1	1	1
13	0	10	0	0	13	3	1	1	0	1	14	1	11	11	0	4	1	4	2
14	14	14	14	11	13	13	14	13	13	14	14	14	13	13	13	13	13	13	13
Cd	Co	Cr	Cu	F	Ga	Hg	La	Li	Ni	Pb	Rb	Sb	Se	Sn	Sr	V	Y	Zn	Zr

S9 - Ryolity a ryodacity - neogén

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO _T	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Ag	As	B	Ba	Be	Ce
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹
Mean	74.22	0.165	13.10	1.65	0.026	0.46	1.23	2.48	4.26	0.05		1.4	39.2	577	2.1	56.1
Standard Deviation	2.42	0.079	1.07	0.75	0.015	0.24	0.55	0.72	0.72	0.03		0.8	20.2	195	0.5	13.3
Median	74.38	0.150	13.08	1.46	0.023	0.40	1.22	2.68	4.35	0.04		1.2	40	606	2.1	54
Minimum	66.48	0.050	9.93	0.14	0.005	0.10	0.25	0.40	2.02	0.01	0.02	0.4	5	179	1.1	27.6
Maximum	79.40	0.410	16.19	4.12	0.072	1.02	2.85	3.87	6.42	0.17	0.13	3.3	75	895	3.5	90
Detection limit (d. l.)	0.01	0.001	0.01	0.01	0.001	0.001	0.001	0.01	0.01	0.01	0.04	0.1	3	30	0.1	10
Number of values below d. l.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	16	0	0	0	0	0
Count	94	93	94	96	92	92	92	92	90	93	26	23	26	91	92	53

S10 - Andezity a porfýry - neogén

Aritmetický priemer	59.58	0.766	17.08	6.38	0.108	2.78	6.09	2.67	2.15	0.22		1.5	19.9	488.04	1.2	50.501
Štandardná odchýlka	2.60	0.167	0.99	1.70	0.032	0.89	1.13	0.42	0.59	0.08		1.2	8.8	135.65	0.4	14.056
Medián	59.34	0.750	17.00	6.11	0.107	2.80	6.17	2.71	2.07	0.21		1.2	20.0	472	1.1	50
Minimum	52.51	0.280	13.91	1.50	0.020	0.38	2.25	1.01	0.73	0.05	0.02	0.1	3.0	174	0.3	20
Maximum	69.16	1.480	20.67	13.78	0.232	5.83	9.15	4.44	4.41	0.49	0.19	6.4	50.0	1030	3.3	88.1
Medza stanovenia (m.s.)	0.01	0.001	0.01	0.01	0.001	0.001	0.001	0.01	0.01	0.01	0.04	0.1	3	30	0.1	10
Počet hodnôt pod m.s.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	129	3	0	0	0	0
Počet vzoriek súboru	1148	1142	1148	1122	1136	1136	1131	1132	1125	1136	210	263	182	1045	823	566

S11 - Bazalty až bazaltoidné andezity - neogén

Mean	53.34	1.016	17.60	9.18	0.144	4.20	8.27	2.56	1.44	0.26		1.1	19.4	440.86	0.9	40.264
Standard Deviation	1.98	0.228	1.27	2.33	0.031	1.26	1.03	0.55	0.41	0.12		0.8	9.8	211.87	0.3	11.996
Median	53.85	1.010	17.80	8.71	0.145	4.12	8.17	2.51	1.39	0.22		0.8	17.5	377.5	0.8	40.8
Minimum	47.86	0.490	14.53	5.80	0.078	1.33	5.25	0.98	0.51	0.10	0.02	0.1	10.0	120	0.3	13.9
Maximum	56.11	1.710	20.09	17.52	0.235	6.89	10.83	3.78	2.42	0.63	0.06	3.0	40.0	972	1.9	66.5
Detection limit (d. l.)	0.01	0.001	0.01	0.01	0.001	0.001	0.001	0.01	0.01	0.01	0.04	0.1	3	30	0.1	10
Number of values below d. l.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0	0	0	0
Count	64	64	64	64	63	64	64	63	63	63	7	13	8	58	31	36

S12 - Alkalické bazalty a bazanity - neogén

Aritmetický priemer	47.03	2.462	15.42	9.98	0.131	7.36	8.74	3.52	1.73	0.59				717.06	0.9	77.006
Štandardná odchýlka	2.65	0.362	1.69	1.27	0.010	2.52	1.06	0.63	0.53	0.15				311.04	0.3	15.865
Medián	46.12	2.460	15.67	10.10	0.131	7.19	8.57	3.40	1.54	0.59				650	0.8	80.9
Minimum	43.74	1.910	11.42	7.87	0.110	4.75	7.17	2.53	1.00	0.32				380	0.5	53
Maximum	53.82	3.450	17.69	11.98	0.159	12.33	10.72	4.94	2.68	0.85				1390	1.6	99
Medza stanovenia (m.s.)	0.01	0.001	0.01	0.01	0.001	0.001	0.001	0.01	0.01	0.01				30	0.1	10
Počet hodnôt pod m.s.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0				0	0	0
Počet vzoriek súboru	18	18	18	17	18	16	17	17	18	18				17	18	16

S13 - Vápence - mezozoikum

Mean	5.62	0.056	1.00	0.62	0.043	1.89	48.85	0.08	0.25	0.04		2.0	10.9			
Standard Deviation	6.71	0.060	1.22	0.81	0.046	3.01	7.29	0.09	0.26	0.03		1.6	10.8			
Median	2.29	0.030	0.50	0.31	0.027	0.93	52.34	0.04	0.15	0.03		1.5	5.0			
Minimum	0.02	0.008	0.01	0.01	0.005	0.05	23.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.2	1.5	15	0.1	5.0
Maximum	27.84	0.264	5.05	4.91	0.280	17.68	55.61	0.46	1.25	0.19	0.21	9.2	50.0	292	0.4	32.0
Detection limit (d. l.)	0.01	0.001	0.01	0.01	0.001	0.001	0.001	0.01	0.01	0.01	0.04	0.1	3	30	0.1	10
Number of values below d. l.	0	0	8	0	0	0	0	7	0	2	168	0	38	134	162	150
Count	196	173	195	181	157	192	196	183	180	183	191	192	149	186	194	190

S14- dolomity - mezozoikum

Aritmetický priemer	0.81	0.018	0.24	0.21	0.013	19.98	31.51	0.05	0.07	0.02		1.7				
Štandardná odchýlka	0.83	0.010	0.22	0.22	0.005	1.30	1.53	0.03	0.07	0.01		1.3				
Medián	0.51	0.010	0.16	0.13	0.010	20.37	31.12	0.04	0.04	0.02		1.3				
Minimum	0.07	0.010	0.01	0.01	0.010	15.77	28.84	0.01	0.01	0.01	0.02	0.3	1.5	15	0.1	5
Maximum	3.42	0.050	1.01	1.02	0.030	21.93	35.90	0.14	0.29	0.05	0.07	5.8	35.0	49	0.3	10
Medza stanovenia (m.s.)	0.01	0.001	0.01	0.01	0.001	0.001	0.001	0.01	0.01	0.01	0.04	0.1	3	30	0.1	10
Počet hodnôt pod m.s.	0	0	5	0	0	0	0	6	1	2	90	0	64	86	95	102
Počet vzoriek súboru	100	56	100	83	56	103	103	83	78	80	102	102	102	102	103	103

S15 - ílovce - mezozoikum až neogén

Mean	53.15	0.692	13.93	5.12	0.113	2.70	7.70	0.89	2.77	0.12	0.09	7.4	103.4	363	1.3	54.2
Standard Deviation	7.75	0.177	3.33	1.57	0.108	1.05	5.48	0.46	0.81	0.03	0.12	4.8	35.7	111	0.9	12.1
Median	53.00	0.705	14.38	5.04	0.083	2.55	7.16	0.89	2.76	0.12	0.07	6.6	100.0	354	1.1	55.0
Minimum	30.06	0.210	5.09	1.62	0.010	0.50	0.23	0.08	0.84	0.02	0.02	0.7	15.0	66	0.1	17.0
Maximum	71.75	1.150	21.39	11.34	0.729	6.94	22.92	2.79	5.42	0.23	0.92	23.2	215.0	717	3.8	93.0
Detection limit (d. l.)	0.01	0.001	0.01	0.01	0.001	0.001	0.001	0.01	0.01	0.01	0.04	0.1	3	30	0.1	10
Number of values below d. l.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	61	0	0	0	0	0
Count	247	247	247	247	245	244	243	243	244	243	244	243	244	242	247	247

S16 - Pieskovce - mezozoikum až neogén

Aritmetický priemer	65.47	0.463	7.80	2.88	0.080	1.84	7.95	1.08	1.54	0.09		4.6	50.2	264	0.7	35.8
Štandardná odchýlka	11.67	0.206	2.93	1.21	0.058	1.14	5.61	0.47	0.64	0.04		3.4	22.7	119	0.6	13.8
Medián	65.33	0.480	7.87	2.84	0.062	1.58	7.54	1.11	1.46	0.09		3.8	45.0	260	0.5	36.0
Minimum	40.11	0.030	0.75	0.34	0.006	0.20	0.13	0.03	0.24	0.02	0.02	0.2	10.0	15	0.1	5.0
Maximum	89.73	1.070	14.38	6.40	0.300	5.18	23.20	2.13	3.77	0.18	1.80	21.0	125.0	663	2.6	71.0
Medza stanovenia (m.s.)	0.01	0.001	0.01	0.01	0.001	0.001	0.001	0.01	0.01	0.01	0.04	0.1	3	30	0.1	10
Počet hodnôt pod m.s.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	119	0	0	2	6	6
Počet vzoriek súboru	243	243	238	238	241	242	239	242	242	243	240	240	238	240	243	242
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO _T	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Ag	As	B	Ba	Be	Ce

Cd	Co	Cr	Cu	F	Ga	Hg	La	Li	Ni	Pb	Rb	Sb	Se	Sn	Sr	V	Y	Zn	Zr
mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹
0.20	1.4	9.2	4.4	218	15.3	0.145	34.7	20.0	3.1	14.3	197.9	0.51		1.7	123.4	13.8	12.6	32.7	90.6
0.13	0.9	6.9	3.4	163	7.2	0.129	8.8	9.0	2.4	6.3	76.8	0.56		1.1	64.5	8.2	6.2	14.4	30.3
0.20	1.0	10.0	3.0	190	16.5	0.100	35.0	21	2	14	179	0.3		2	114.5	10	12	30	81.5
0.05	0.5	2.5	0.5	60	2.5	0.010	18.6	4	0.5	1	97	0.1	0.03	0.5	30	2.5	2	9	35
0.40	4.0	25.0	15.0	700	30.0	0.460	51.2	43	10	27	415	2.2	0.21	5	329	35	34	84	160
0.10	1.0	5.0	1.0	50	5.0	0.01	1	1	1	1	5	0.1	0.05	1	5	5	1	1	1
7	15	36	2	0	6	0	0	0	1	0	0	0	19	14	0	3	0	0	0
26	90	90	93	64	88	24	42	93	92	95	50	30	27	41	92	86	96	93	92

0.10	13.1	29.1	16.8	340	13.6	0.074	29.3	13.3	7.7	5.3	77.8	0.37		1.7	332.8	127.5	18.8	74.2	125.5
0.06	4.6	27.4	12.4	291	6.9	0.083	9.6	5.8	5.8	4.6	34.3	0.38		0.6	97.5	40.0	4.3	26.2	26.9
0.10	13.0	20.0	14.0	200	13.0	0.040	28.2	12.0	6.0	4.0	71.0	0.30		2.0	324.0	125.0	19.0	72.0	124.0
0.05	1.0	2.5	1.0	25	2.5	0.010	11.2	2.0	1.0	1.0	13.4	0.05	0.03	0.5	113.0	15.0	5.0	17.0	48.4
0.50	33.7	201.0	78.0	1600	40.0	0.390	60.9	39.0	38.0	33.0	218.0	3.10	1.44	4.1	680.0	275.0	42.0	225.0	242.0
0.10	1.0	5.0	1.0	50	5.0	0.01	1	1	1	1	5	0.1	0.05	1	5	5	1	1	1
57	0	32	0	2	104	0	0	0	0	0	0	7	146	4	0	0	0	0	0
159	1091	925	1095	622	749	224	389	985	1034	984	593	167	206	235	1072	945	1040	1071	1078

0.15	21.6	46.3	25.8	155	12.5	0.068	19.3	11.2	12.6	3.7	45.8	0.31	0.03	1.4	428.2	218.7	20.2	71.1	106.3
0.18	6.9	41.8	14.4	80	5.7	0.078	6.0	5.3	8.5	2.7	22.6	0.22	0.02	0.6	196.7	81.6	2.7	30.3	25.0
0.10	21.0	31.5	22.0	160	12.5	0.040	20.6	10.0	11.0	2.0	44.6	0.25	0.02	1.0	379.5	200.0	20.5	78.0	102.0
0.05	6.0	10.0	4.0	25	2.5	0.010	9.6	4.0	3.0	1.0	5.0	0.10	0.02	0.5	112.0	93.0	14.0	18.0	58.0
0.60	34.0	199.0	70.0	260	25.0	0.250	29.6	26.0	34.0	11.0	93.5	0.80	0.07	2.0	1072.0	457.0	26.0	153.0	163.0
0.10	1.0	5.0	1.0	50	5.0	0.01	1	1	1	1	5	0.1	0.05	1	5	5	1	1	1
3	0	0	0	1	7	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0
9	52	52	61	11	56	10	20	42	52	27	49	8	6	10	54	61	34	49	50

	33.1	171.1	44.4		9.7		27.7	10.2	93.9	12.4	62.0				920.0	183.9	19.0	91.2	172.8
	10.3	100.1	14.8		3.6		7.0	4.2	72.0	3.6	26.5				198.6	33.2	1.6	18.4	24.3
	29.0	162.5	44.0		10.0		28.8	8.0	76.0	12.0	65.4				995.0	190.0	19.0	92.0	167.0
	19.0	35.0	26.0		5.0		17.0	4.0	18.0	6.0	16.0				590.0	130.0	15.0	72.0	131.0
	52.0	370.0	85.0		15.0		40.0	20.0	272.0	20.0	101.0				1190.0	235.0	22.0	148.0	210.0
	1.0	5.0	1.0		5.0		1	1	1	1	5				5	5	1	1	1
	0	0	0		0		0	0	0	0	0				0	0	0	0	0
	18	18	18		18		18	18	18	18	18				18	18	18	17	17

		10.4	7.4	197		0.035	29.9	5.1	5.1	4.0	10.0	0.57			405.5	8.3	5.4	17.1	12.1
		11.2	5.4	150		0.031	15.3	6.3	6.9	4.5	8.0	0.43			331.0	8.6	4.2	12.7	11.1
		5.0	5.0	165		0.030	26.0	3.0	2.0	3.0	8.0	0.50			282.5	5.0	4.0	14.0	8.5
0.05	0.5	2.5	1.0	25	2.5	0.005	2.0	0.5	0.5	0.5	2.5	0.10	0.03	0.5	59.0	2.0	0.5	1.2	0.5
1.00	10.0	60.0	24.0	690	5.0	0.210	60.0	32.0	34.0	30.0	40.0	2.50	0.26	1.0	1635.0	35.0	19.0	75.0	60.0
0.10	1.0	5.0	1.0	50	5.0	0.01	1	1	1	1	5	0.1	0.05	1	5	5	1	1	1
107	119	73	0	20	187	19	0	32	46	35	50	0	146	181	0	92	16	0	8
192	186	193	195	172	188	187	191	195	191	183	184	190	186	194	170	195	195	192	194

			4.4	240		0.021	14.6	2.5	1.4	2.6	6.6	0.54			115.8		1.4	11.3	5.2
			2.5	145		0.019	8.7	2.4	0.9	2.6	3.2	0.45			40.4		0.9	5.5	2.8
			4.0	200		0.010	13.0	1.5	1.0	2.0	7.0	0.40			110.0		1.0	10.0	4.0
0.05	0.5	2.5	1.0	25	2.5	0.005	1.0	0.5	0.5	0.5	2.5	0.05	0.03	0.5	35.0	2.5	0.5	4.0	0.5
0.50	3.0	15.0	13.0	640	2.5	0.080	38.0	11.0	4.0	12.0	16.0	2.10	0.36	2.0	231.0	25.0	4.0	30.0	13.0
0.10	1.0	5.0	1.0	50	5.0	0.01	1	1	1	1	5	0.1	0.05	1	5	5	1	1	1
55	57	60	0	4	103	27	0	13	29	23	27	2	90	100	0	56	26	0	1
103	99	102	97	90	103	95	102	100	98	97	100	94	102	103	77	103	102	93	100

0.14	8.7	100.5	32.0	499	13.0	0.185	36.0	51.9	44.0	8.3	112.8	0.98	0.27	2.6	204.8	105.9	20.5	77.1	134.1
0.14	4.4	42.6	14.4	146	7.5	0.279	6.1	16.2	21.6	3.5	43.9	0.85	0.22	1.2	107.3	32.3	4.4	24.2	44.1
0.10	8.0	95.0	30.0	490	13.0	0.100	37.0	50.0	42.0	8.0	116.0	0.70	0.23	3.0	178.0	105.0	20.0	78.0	133.0
0.05	0.5	2.5	1.0	80	2.5	0.005	18.0	15.0	4.0	0.5	2.5	0.10	0.03	0.5	24.0	25.0	8.0	22.6	45.0
0.90	22.0	285.0	88.0	880	30.7	1.640	48.0	100.0	137.0	23.0	233.0	5.61	1.01	6.0	578.0	185.0	31.0	171.0	273.0
0.10	1.0	5.0	1.0	50	5.0	0.01	1	1	1	1	5	0.1	0.05	1	5	5	1	1	1
108	1	1	0	0	51	3	0	0	0	2	2	0	50	5	0	0	0	0	0
242	244	245	242	234	246	245	245	244	243	244	245	234	236	247	243	246	245	245	244

	3.7	76.3	12.9	274		0.137	25.3	25.4	22.0	5.5	57.2	1.33		1.5	167.4	45.9	15.2	42.0	139.6
	2.7	59.5	10.3	158		0.267	7.9	11.5	12.9	3.0	31.2	1.61		1.0	88.0	23.8	5.5	21.2	58.6
	3.0	65.0	10.0	260		0.060	25.0	24.0	20.0	5.0	56.0	0.70		1.0	157.5	45.0	15.0	39.0	142.0
0.05	0.5	2.5	0.5	25	2.5	0.005	8.0	2.0	0.5	0.5	2.5	0.10	0.03	0.5	28.0	2.5	2.0	4.6	7.0
0.80	13.0	375.0	68.0	700	30.0	1.780	44.0	55.0	71.0	17.0	156.0	9.00	0.73	6.0	483.0	115.0	28.0	105.0	323.0
0.10	1.0	5.0	1.0	50	5.0	0.01	1	1	1	1	5	0.1	0.05	1	5	5	1	1	1
114	21	3	3	11	122	1	0	0	1	14	9	0	162	28	0	3	0	0	0
243	239	243	240	230	243	240	242	237	239	239	241	231	242	243	240	241	243	243	239
Cd	Co	Cr	Cu	F	Ga	Hg	La	Li	Ni	Pb	Rb	Sb	Se	Sn	Sr	V	Y	Zn	Zr

6. GEOCHÉMIA HORNÍN

Geochemická charakteristika a distribúcia sledovaných prvkov v horninách Slovenska je spracovaná na základe údajov z práce Geochemický atlas Slovenska, III. časť – Horniny. V tejto práci sú prezentované výsledky takmer 4 000 chemických analýz hornín prostredníctvom charakteristiky 64 základných horninových typov Slovenska. Pre túto prácu sa na základe chemických analýz z 3 438 vzoriek hornín definovalo a nanovo vytvorilo 16 súborov hlavných horninových typov Slovenska (S1 až S16). Uvedených 16 súborov, ktoré ďalej prezentujeme, vzniklo spojením a zjednodušením pôvodných 64 litotypov na základe geochemickej príbuznosti a podobného chemického zloženia (vekové a stratigrafické kritériá neboli zohľadnené). Zanedbali sa aj niektoré súbory, reprezentujúce v danej mierke 1 : 1 000 000 plošne nevýznamné litotypy. Plošné rozšírenie jednotlivých litotypov schematicky znázorňuje obr. 6. Na mape nebolo možné znázorniť každú zo 16 vyčlenených skupín hornín osobitne, pretože výskyt viacerých z nich sa viaže na spoločný priestor v rámci pestrých súvrství a komplexov. Keďže však vo viacerých prípadoch ide o geochemicky kontrastné horniny, bolo nutné napriek priestorovej koincidencii charakterizovať ich osobitne. Ich stručná charakteristika je takáto:

S1 – Granitoidy – súbor tvorí 667 vzoriek tonalitov, granodioritov a granitov až leukogranitov reprezentujúcich granitoidné horniny Západných Karpát karbónskeho veku. Tvoria najmä súčasť kryštalicích jadier jednotlivých jadrových pohorí, pričom najväčšie plošné zastúpenie majú v kryštaliniku veporika.

S2 – Granity gemerika – súbor tvorí 37 vzoriek reprezentujúcich granity gemerika. Doterajšie poznatky o veku týchto hornín poukazujú na široký vekový diapazón (perm až krieda; Cambel et al., 1990). Granity gemerika sa oproti ostatným granitoidom Slovenska (S1) vyznačujú zvýšenými hodnotami obsahu SiO_2 (72,10 až 78,20 %), K_2O , ako aj výrazným obohatením o B, F, Li, Rb, Sb a Sn, spôsobeným procesmi greizenizácie.

S3 – Metapsamity – súbor tvorí 167 vzoriek slabo metamorfovaných pieskovcov, vystupujúcich najmä v paleozoiku gemerika, menej v paleozoiku ostatných tektonických jednotiek, ako aj vyššie metamorfované ekvivalenty pieskovcov – bridlice, vystupujúce najmä v kryštaliniku Malých Karpát, a ruly až metakvarcity, vystupujúce najmä v kryštaliniku Západných Tatier.

S4 – Metapelity – súbor tvorí 202 vzoriek slabo metamorfovaných bridlíc, vystupujúcich najmä v paleozoiku gemerika, menej v paleozoiku ostatných tektonických jednotiek, ako aj nižšie až stredne metamorfované bridlice, fylity a svory, vystupujúce prevažne v kryštaliniku Malých Karpát a v jv. časti veporika (v komplexe Hladomornej doliny, čiastočne aj v komplexe Ostrej a Sinca, klenoveckom a lovinobanskom komplexe), a pararuly a migmatity bohaté na sillimanit a granát, vystupujúce takmer vo všetkých jadrových pohoriach Tatrica (Západné a Vysoké Tatry, Ďumbierske Tatry, Malá a Veľká Fatra, Považský Inovec, Strážovské vrchy), ako aj vo veporiku (najmä ľubietovský a kráľovoholský komplex).

S5 – Prevažne kyslé metavulkanity a metavulkanoklastiká – súbor tvorí 114 vzoriek kyslých, slabo metamorfovaných vulkanitov a vulkanoklastík, vystupujúcich najmä v paleozoiku gemerika, menej v paleozoiku ostatných tektonických jednotiek, a kyslé a intermediárne metamorfity vulkanického a vulkanoklastického charakteru (metaryolity, metadacity) komplexu Jánovho grúňa vo veporiku.

S6 – Intermediárne až bazické metavulkanity a metavulkanoklastiká – súbor tvorí 109 vzoriek študovaných hornín, vystupujúcich najmä v paleozoiku gemerika, menej v paleozoiku ostatných tektonických jednotiek, a metabazity – zelené bridlice a amfibolity, predstavujúce bazické metamorfity rôzneho protolitu (metabazalty, metagabrá, metatuffy), ktoré boli metamorfované za rôznych p-T podmienok. Vystupujú v kryštaliniku Západných Tatier, Ďumbierskych Nízkych Tatier, v Malej Fatre, Tribeči a v hronskom a ľubietovskom komplexe veporika.

S7 – Slabo metamorfované vápence – súbor reprezentuje 15 vzoriek. Vystupujú v litostratigrafických jednotkách mladšieho paleozoika gemerika (ochtinské súvrstvie, črmeľská skupina, zlatnícke súvrstvie). Sú vyčlenené osobitne, lebo ich chemické zloženie je ovplyvnené klastickou prímесou, skoncentrovanou vo forme lamín pelitového materiálu s výrazným obsahom organickej hmoty.

S8 – Slabo metamorfované dolomity a magnezity – súbor tvorí 14 vzoriek. Horniny boli regionálne metamorfované v p-T podmienkach fácie zelených bridlíc nízkotlakového typu. Priestorovo asociujú s vápencami predchádzajúceho súboru, z nich magnezity najmä v spodnom karbone. Horniny obsahujú rozptýlenú grafitickú prímес, prítomné sú aj šupinky sericitu, menej chloritu a mastenca.

S9 – Ryolity až ryodacity – súbor tvorí 94 vzoriek neogénnych vulkanických a vulkanoklastických hornín, vystupujúcich v centrálnej časti stredoslovenských neovulkanitov a na východnom Slovensku v oblasti Miliča a zemplínskej hrasti, ojedinele aj severnejšie.

S10 – Andezity a porfýry – súbor tvorí 1 148 vzoriek neogénnych pyroxenických, pyroxenicko-amfibolických, amfibolických a amfibolicko-biotitických andezitov až dacitov a ich vulkanoklastík, vystupujúcich v oblasti stredoslovenských a východoslovenských neovulkanitov. Sú to plošne najrozšírenejšie neogénne vulkanity Slovenska. Okrem toho sú v menšej miere v súbore zastúpené aj vzorky propylitizovaných andezitov, andezitových a dioritových porfýrov centrálnych zón jednotlivých stratovulkánov a krematodioritových a granodioritových porfýrov, vystupujúcich v centrálnej zóne štíavnického stratovulkánu (stredoslovenské neovulkanity). Porfýry sú rôznou mierou hydrotermálne postihnuté, čo sa najvýraznejšie prejavuje v centrálnej zóne štíavnického stratovulkánu.

S11 – Bazalty až bazaltoidné andezity – súbor obsahuje 64 vzoriek. Ide o plošne najmenej rozšírené neogénne vulkanické horniny. Bazaltoidné andezity sprevádzajú v stredoslovenských neovulkanitoch ojedinele a vo východoslovenských neovulkanitoch častejšie pyroxenické a amfibolicko-pyroxenické andezity v stavbe veľkých andezitových stratovulkánov. Samostatne, resp. spolu s bazaltmi sa v stredoslovenskej oblasti vyskytujú v Kremnických vrchoch (turčecká formácia a formácia Vlčieho vrchu), vo Vtáčniku (formácia Klákovskej doliny) a v Javorí (blýskavická formácia). Dominantne bazalty vystupujú v komplexe Šibeničného vrchu v južnej časti Kremnických vrchov.

S12 – Alkalické bazalty a bazanity – súbor reprezentuje 18 vzoriek týchto hornín. Vystupujú v oblasti Cerovej vrchoviny a Lučenskej kotliny, ojedinele aj v stredoslovenských

6. ROCK GEOCHEMISTRY

The geochemical characteristics and distribution of the investigated elements in Slovakia's rocks are based on the Geochemical Atlas of Slovakia, part 3, Rocks which presents the results of nearly 4,000 chemical analyses of rocks and characterizes Slovakia's 64 major rock types. For the purpose of this work, 16 sets of Slovakia's main rock types (S1 to S16) have been newly defined and formed on the basis of chemical analyses of 3,438 rock samples. These 16 sets, presented in more detail in the following text, have been established by combining and simplifying the original 64 rock types with regard to their geochemical affinity and detailed geochemical composition while mainly age and stratigraphic criteria were ignored. Some rock types covering very small areas at a scale of 1 : 1,000,000 have been left out entirely. The areal distribution of the respective rock types is schematically illustrated in Fig. 6. It has not been possible to mark separately each of the 16 lithological types in the figure since many of them alternate in a small area within a single variegated formation or complex. As some of these rocks are geochemically different, they have been characterized separately despite their areal coincidence. Brief characteristics of the major rock types are as follows:

S1 - Granitoids. The set consists of 667 samples of tonalites, granodiorites and granites to leucogranites representing Western Carpathian granitoid rocks of Carboniferous age. They mostly occur in the crystalline cores of Slovakia's core mountains and attain their largest areal extent in the crystalline unit of the Veporicum.

S2 - Gemic granites. The set consists of 37 samples representing Gemic granites. Investigations carried out so far suggest that the granites formed over a long period of time (Permian to Cretaceous, Cambel et al., 1990). In comparison with Slovakia's other granitoids (S1), the Gemic granites contain more SiO_2 (72.10 to 78.20 %), K_2O and are considerably enriched in B, F, Li, Rb, Sb and Sn as a result of greisenization.

S3 - Metapsammities. The set is composed of 167 samples of mildly metamorphosed sandstones found mainly in the Paleozoic of the Gemicum and to a lesser extent also in the Paleozoic of the other tectonic units, as well as of more strongly metamorphosed equivalents of sandstones - schists found largely in the crystalline unit of the Malé Karpaty (Little Carpathians), and gneisses to metaquartzites outcropping mainly in the crystalline unit of the Západné (Western) Tatry Mts.

S4 - Metapelites. The set is made up of 202 samples of mildly metamorphosed shales found largely in the Paleozoic of the Gemicum and to a lesser extent also in the Paleozoic of the other tectonic units as well as of low- to medium-grade metamorphosed schists, phyllites and mica schists exposed primarily in the crystalline unit of the Malé Karpaty and in the southeastern Veporicum (Hladomorná dolina Complex, partly also Ostrá and Sinec Complex as well as Klenovec and Lovinobaňa complexes) and of paragneisses and migmatites rich in sillimanite and garnet exposed in nearly all core mountains of the Tatricum (Západné and Vysoké Tatry, Ďumbierske Tatry, Malá and Veľká Fatra, Považský Inovec, Strážovské vrchy) and in the Veporicum (mainly Lubietová and Kráľova hoľa complexes).

S5 - Mostly acid metamorphosed volcanic and volcanoclastic rocks. The set includes 144 samples of acid, weakly metamorphosed volcanic and volcanoclastic rocks outcropping largely in the Paleozoic of the other tectonic units as well as acid and intermediate metamorphic rocks of volcanic or volcanoclastic character (metarhyolites, metadacites) of the Jánov grúň Complex in the Veporicum.

S6 - Intermediate to basic metamorphosed volcanic and volcanoclastic rocks. The set consists of 109 samples of rocks from the Paleozoic of the Gemicum and to a lesser extent also from the Paleozoic of the other tectonic units as well as of samples of metabasites - green schists and amphibolites representing metamorphosed basic rocks of various protoliths (metabasalts, metagabbros, metatuffs) which were metamorphosed under diverse p-T conditions. They occur in the crystalline units of the Západné Tatry, Ďumbier section of the Nízke Tatry, Malá Fatra, Tribeč and in the Hron and Lubietová complexes of the Veporicum.

S7 - Weakly metamorphosed limestones. The set is made up of 15 samples from the Late Paleozoic lithostratigraphic units of the Gemicum (Ochtiná Formation, Črmeľ Group, Zlatník Formation). They are distinguished as a separate unit since their chemical composition is affected by a clastic admixture of pelitic material rich in organic matter.

S8 - Mildly metamorphosed dolomites and magnesites. The set consists of 14 samples. The rocks underwent regional low-pressure greenschist-facies metamorphism. These rocks, notably Early Carboniferous magnesites, are spatially associated with limestones of the preceding set. The rocks contain a disseminated graphite admixture as well as tiny scales of sericite and less frequently also chlorite and talc.

S9 - Rhyolites and rhyodacites. The set consists of 94 samples of Neogene volcanic and volcanoclastic rocks exposed in the central section of the Central Slovakian Neovolcanics (Neogene volcanics) and in eastern Slovakia in the Milič area and the Zemplín horst, exceptionally also further to the north.

S10 - Andesites and porphyries. The set comprises 1,148 samples of Neogene pyroxene, pyroxene-amphibole, amphibole and amphibole-biotite andesites and dacites as well as related volcanoclastic rocks exposed in the Central Slovakian and Eastern Slovakian Neovolcanics. Areally, they are the most widespread Neogene volcanics in Slovakia. The set includes also a small number of samples of propylized andesites, andesite and diorite porphyries from the central zones of respective stratovolcanoes as well as quartz diorites and granodiorite porphyries from the central zone of the Štiavnica stratovolcano (Central Slovakian Neovolcanics). The porphyries were subjected to hydrothermal alteration of various intensity, mainly in the central zone of the Štiavnica stratovolcano.

S11 - Basalts and basaltoid andesites. The set consists of 64 samples. Their areal extent is the smallest of all Slovakia's Neogene volcanic rocks. In the Central Slovakian Neovolcanics and rarely also in the Eastern Slovakian Neovolcanics, the basaltoid andesites along with pyroxene and amphibole-pyroxene andesites form major andesite stratovolcanoes. In central Slovakia, the rocks occur on their own or together with

neovulkanitoch (Nová Baňa, Banská Štiavnica, Ostrá Lúka). Ich plošný rozsah je relatívne veľmi malý.

S13 – Vápence – súbor tvorí 196 vzoriek prevažne mezozoických, menej mezozoických až paleogénnych, paleogénnych a najmenej neogénnych vápencov. Rozsahom dominantné mezozoické vápence (v súbore sú zastúpené jednak „čisté“ vápence bez prímiesí, jednak fľovité, piesčité až kemité vápence) vystupujú na území Slovenska v bradlovom pásme (ich súčasťou sú aj slieňovce kriedy až paleogénu) a v tektonických jednotkách vnútorných Západných Karpát. Súčasť súboru tvoria aj vzorky vápencov a ich brekcií a zlepcov vnútrokarpatského paleogénu (borovské súvrstvie) a neogénne vápence a piesčité vápence, ktoré sa v menšej miere podieľajú na stavbe neogénnych sedimentárnych súvrství (napr. oligomiocén a miocén juhoslovenskej panvy, vnútrokarpatské kotliny a Viedenská panva).

S14 – Dolomity – súbor reprezentuje 103 vzoriek rôznych typov dolomitov stredného až vrchného triasu tatrika, veporika, hronika, menej silicika. Prevažnú časť vzoriek tvoria veľmi „čisté“ dolomity, čo ovplyvnilo geochemickú distribúciu viacerých prvkov (minimálny obsah napr. Ag, B, Ba, Be, Ce, Cd, Co, Cr a ďalších prvkov v týchto horninách).

S15 – ťľovce – súbor tvorí 247 vzoriek. Tieto horniny vystupujúce spolu s pieskovecami (S16) tvoria plošne najrozšírejšiu skupinu hornín Slovenska s dominantným postavením neogénnych a paleogénnych ťľovcov nad mezozoickými ťľovcami. Z litologického hľadiska sa ťľovce vyznačujú veľkou variabilitou. Ich charakteristickou vlastnosťou je prímies karbonátov, ktorá ovplyvňuje geochemickú distribúciu prvkov. Vystupujú vo všetkých neogénnych panvách Slovenska, vnútrokarpatských kotlinách a ťľšových súvrstviach vonkajších Karpát.

S16 – Pieskovce – súbor tvorí 243 vzoriek odobraných z neogénnych, paleogénnych, menej mezozoických súvrství, kde vystupujú spolu s ťľovcami predchádzajúceho súboru. Podobne ako v prípade ťľovcov, aj väčšina pieskovcov sa vyznačuje variabilnou karbonatickou prímiesou, ktorá spolu s základným charakterom ich zdrojových hornín do značnej miery determinuje geochemickú distribúciu viacerých prvkov. V menšej miere sú zastúpené kemité pieskovce bez karbonatickej prímiesi.

Základné matematicko-štatistické charakteristiky uvedených 16 súborov uvádza tab. 3. Na základe týchto štatistických údajov je charakterizovaná distribúcia sledovaných prvkov v 16 vyčlenených skupinách hornín Slovenska (S1 až S16). Popri základnej charakteristike ich geochemickej distribúcie v horninách Slovenska sú komentované aj významnejšie rozdiely oproti ich distribúcii v porovnateľných horninách sveta (tab. 4). Je potrebné zdôrazniť, že v tab. 4 sú vybrané stredné hodnoty, resp. rozmedzia podľa ich dostupnosti v literatúre. Charakteristika sa týka primárnej distribúcie prvkov vo vzorkách prakticky čerstvých hornín bez sekundárnych premien či mineralizácie (s výnimkou S2, S7, S8 a čiastočne S10 – pozri ďalej). Vzorky, vykazujúce odľahlé hodnoty obsahu sledovaných prvkov (viac ako $x + 3$ s. o., resp. menej ako $x - 3$ s. o.), spôsobené uvedenými sekundárnymi vplyvmi, boli zo štatistických súborov vylúčené. Súčasťou niektorých súborov však ostali aj vzorky premenených hornín bez výraznejšej geochemickej anomálie (napr. propylitizované andezity, granodioritové a kemitodioritové porfýry v S10). Vzorky 3 súborov, reprezentujúce plošne menej významné granity gemerika (S2) a slabo metamorfované vápence (S7), resp. dolomity a magnezity paleozoika (S8), sú ovplyvnené naloženými procesmi premien, resp. obsahujú grafitickú prímies. Indikuje to ich rozdielna distribúcia viacerých študovaných prvkov oproti granitoidom (S1), resp. vápencom (S13) a dolomitom (S14) Slovenska.

Ďalej sa uvádza stručná charakteristika distribúcie sledovaných prvkov v horninách Slovenska, a to pre makroprvky v % ich oxidov a pre mikroprvky v mg.kg⁻¹.

Ag

Primárny obsah striebra ako typického stopového prvku v jednotlivých typoch hornín dosahuje len nízke hodnoty, čomu zodpovedá aj distribúcia striebra v horninách Slovenska.

Priemerný obsah tohto prvku varíruje v horninách Slovenska od hodnôt blízkyh medzi stanovenia Ag (0,04 mg.kg⁻¹) až po 0,09 mg.kg⁻¹ v ťľovcoch, v ktorých sa striebro viaže na ťľové minerály, resp. organickú substanciu. Zistená distribúcia striebra v horninách Slovenska korešponduje s údajmi zo svetovej odbornej literatúry (tab. 4).

Al

Priemerný obsah hliníka v horninách Slovenska je najnižší v karbonátoch (0,24 % v dolomitoch až 1,19 % Al₂O₃ v paleozoických vápencoch). V ostatných horninách sú priemerné hodnoty jeho obsahu v rozmedzí od 7,8 % (pieskovce) do 18,24 % (metapelitey). Distribúcia Al v magmatických a vulkanických horninách je dominantne ovplyvnená podielom horninotvorných aluminosilikátov (najmä živce), v sedimentárnych horninách jeho obsah rastie so zvyšujúcim sa množstvom ťľovej zložky.

Okrem zvýšeného obsahu hliníka v metapsamitoch, svedčiaceho o vyššom podiele ťľovej zložky v týchto horninách, existuje pri porovnaní našich údajov o distribúcii hliníka v horninách Slovenska s odbornou literatúrou (tab. 4) dobrá zhoda.

As

Priemerný obsah arzenu v horninách Slovenska varíruje od najnižších hodnôt v neogénnych vulkanických horninách (1,1 až 1,5 mg.kg⁻¹) až po ťľovce (7,4 mg.kg⁻¹). Výnimku tvoria greizenizované granity gemerika s výrazne najvyšším priemerným obsahom As (11,8 mg.kg⁻¹), čo je spôsobené naloženými hydrotermálnymi procesmi. Porovnaním uvedených údajov s údajmi z literatúry (tab. 4) sa pri niektorých našich horninách zistilo mierne obohatenie o arzén (metapsamity, pieskovce), ďalšie horniny sú, naopak, o tento prvok mierne ochudobnené (ryolity, metapelitey, ťľovce).

B

Najmenej bóru v priemere obsahujú karbonátové horniny, pričom pri dolomitoch je táto hodnota na hranici medze stanovenia (5 mg.kg⁻¹). V ostatných horninách sa priemerný obsah bóru postupne zvyšuje až na hodnotu 103,4 mg.kg⁻¹ v ťľovcoch. Anomálne vysokú

basalts in the Kremnické vrchy (Turčok and Vlčf vrch formations), Vtáčnik (Krakľovská dolina Formation) and in the Javorie Mts. (Blýskavica Formation). The basalts dominate the Šibeničný vrch Complex in the southern section of the Kremnické vrchy.

S12 - Alkali basalts and basanites. The set comprises 18 samples of these rocks from the Cerová vrchovina Upland, Lučenec Basin, and rarely also from the Central Slovakian Neovolcanics (Nová Baňa, Banská Štiavnica, Ostrá Lúka). Their areal extent is relatively very small.

S13 - Limestones. The set consists of 196 samples dominated by Mesozoic limestones with smaller amounts of Mesozoic to Paleogene, Paleogene and the least abundant Neogene limestones. The prevailing Mesozoic limestones (the set comprises pure limestones without admixtures as well as clayey, sandy and siliceous limestones) in Slovakia occur in the Klippen Belt (including Cretaceous to Paleogene marlstones) and in the tectonic units of the Inner Western Carpatians. The set also includes samples of limestones and limestone breccias and conglomerates from the Inner Carpathian Paleogene (Borová Formation) as well as Neogene limestones and sandy limestones which are found in small amounts in Neogene sedimentary formations (e.g. Oligo-Miocene and Miocene of the Southern Slovakian Basin, Inner Carpathian basins and Vienna basin).

S14 - Dolomites. The set consists of 103 samples of various types of Middle to Late Triassic dolomites from the Tatricum, Veporicum, Hronicum and rarely also from the Silicicum. The samples are dominated by very pure dolomites, a fact reflected by the distribution pattern of several elements (e.g. minimum contents of Ag, B, Ba, Be, Ce, Cd, Co, Cr and further elements in these rocks).

S15 - Claystones. The set comprises 247 samples. The claystones associated with sandstones (S16) are the most widely distributed rocks in Slovakia. Neogene and Paleogene claystones prevail over Mesozoic ones. Lithologically, the majority of the claystones are highly variable, typically with a carbonate admixture which affects the geochemical distribution of elements. They occur in all Slovakia's Neogene basins and in flysch formations of the Outer Carpathians.

S16 - Sandstones. The set consists of 243 samples collected from Neogene, Paleogene and rarely also Mesozoic formations where sandstones are associated with the claystones of the preceding set. Like the claystones, most sandstones also have a variable carbonate admixture which, together with the basic character of the source rocks, considerably affects the geochemical distribution of several elements. Quartz sandstones without a carbonate admixture are less abundant.

The basic mathematic-statistical characteristics of the above 16 sets are given in Tab. 3. These statistical data characterize the distribution of the investigated elements in the 16 rock groups from the Slovak territory (S1 to S16). In addition to the basic characteristics of their geochemical distribution pattern in Slovakia's rocks, comments are made on major differences in the elemental distribution in Slovakia's rocks and their foreign counterparts (Tab. 4). It should be noted that Tab. 4 gives either medium values or ranges of values depending on what was available in literature. It is also worth mentioning that the characteristics apply to the primary distribution of elements in samples of virtually fresh rocks without alterations and mineralization (except for S2, S7, S8 and partly also S10, see below). Samples displaying extreme contents of the investigated elements (more than $x + 3$ standard deviation or less than $x - 3$ standard deviation) due to the above-mentioned secondary effects were dropped from the statistical sets. Nevertheless, some sets include also samples of altered rocks without significant geochemical anomalies (e.g. propylized andesites, granodiorite and quartz diorite porphyries in S10). Samples of the three sets representing the Gemeric granites of fairly limited areal extent (S2), weakly metamorphosed limestones (S7) and Paleozoic dolomites and magnesites (S8) have been altered by subsequent processes or have a graphite admixture. This is indicated by differences in the distribution of several investigated elements in comparison with that in Slovakia's granitoids (S1), and/or limestones (S13) and dolomites (S14).

Below is a brief characteristics of the distribution pattern of the investigated elements in Slovakia's rocks. The contents of majorelements are given in % of their oxides, whereas minorelements are in mg.kg⁻¹.

Ag

As a typical trace element, silver has low primary contents in the respective rock types corresponding to overall silver distribution in Slovakia's rocks.

The average contents of this element in Slovakia's rocks vary from levels close to its detection limit (0.04 mg.kg⁻¹) to as high as 0.09 mg.kg⁻¹ in claystones in which silver is bound to clay minerals or organic matter. The silver distribution in Slovakia's rocks matches data from professional literature published across the world (Tab. 4).

Al

The average aluminium content in Slovakia's rocks is the lowest in carbonates (0.24 % in dolomites, 1.19 % Al₂O₃ in Paleozoic limestones). In the other rocks, aluminium average contents range from 7.8 % (sandstones) to 18.24 % (metapelites). The Al distribution in intrusive igneous and volcanic rocks is governed by the amount of rock-forming aluminosilicates (mostly feldspars), whereas the Al content in sedimentary rocks increases with the rising amount of clay component.

Apart from the increased aluminium contents in metapsammities reflecting a higher amount of clay minerals in these rocks in Slovakia, the aluminium distribution in Slovakia's rocks matches published data (Tab. 4).

As

The average contents of arsenic in Slovakia's rocks vary from 1.1 - 1.5 mg.kg⁻¹ in Neogene volcanics to 7.4 mg.kg⁻¹ in claystones. The only exception are greisenized Gemeric granites whose As content is by far the highest (11.8 mg.kg⁻¹) owing to subsequent hydrothermal processes. A comparison of the above data with published data (Tab. 4) suggests that some rocks in Slovakia are slightly enriched with arsenic

distribúciu tohto prvku (v priemere až 148,9 mg.kg⁻¹) obsahujú granity gemerika, ktoré sú postihnuté procesmi greizenizácie.

Obsah bóru prejavuje klesajúcu tendenciu od kyslých hornín k bazickým magmatickým a vulkanickým horninám. Zo sedimentárnych hornín sú na B bohatšie ílovce ako pieskovce. Porovnaním našich údajov s odbornou literatúrou sme zistili viaceré odchýlky. Viac ako dvojnásobná hodnota priemerného obsahu B v prevažne kyslých metavulkanitoch oproti údajom z literatúry (tab. 4) indikuje pravdepodobne vplyv naložených procesov kyslého charakteru. Naopak, približne polovičný priemerný obsah B v metapelitoch môže byť spôsobený kombináciou remobilizácie počas metamorfózy a naložených hydrotermálnych procesov. Nižšiu hodnotu priemerného obsahu bóru v ílovcach môže spôsobovať vyššia proporcia vzoriek sladkovodných ílovcov oproti morským ílovcom. Naopak, vyššiu hodnotu priemerného obsahu bóru v pieskovcoch pravdepodobne spôsobil relatívne vyšší podiel ílovej zložky v týchto horninách.

Ba

Priemerný obsah bária v horninách Slovenska varíruje od hodnôt blízkych medzi stanovenia (30 mg.kg⁻¹) v dolomitoch a vápencoch až po 911 mg.kg⁻¹ v granitoidoch. Anomálne nízky je priemerný obsah Ba v greizenizovaných granitoch gemerika (114 mg.kg⁻¹). Vo všeobecnosti viac bária obsahujú kyslé magmatické a vulkanické horniny ako bazické horniny. Toto pravidlo neplatí pre alkalické horniny (alkalické bazalty Slovenska obsahujú v priemere 717 mg.kg⁻¹).

Porovnanie našich výsledkov so zahraničnou odbornou literatúrou (tab. 4) svedčí o mierne ochudobnení sedimentárnych, vulkanických a metavulkanických hornín o Ba. Čiastočné obohatenie zase vykazujú bazalty až bazaltoidné andezity. Ochudobnenie môže v prípade ílovcov a pieskovcov spôsobovať pomerne vysoký podiel karbonátovej prímеси (v priemere 16 % CaCO₃). V prípade vulkanitov sa na nesúlade ich distribúcie s údajmi z literatúry s najväčšou pravdepodobnosťou podpísala pomerne značná litologická variabilita štatistických súborov.

Be

Najnižší priemerný obsah berylia dosahujú vápence a dolomity (hodnoty okolo medze stanovenia – 0,1 mg.kg⁻¹), najviac v priemere ho obsahujú greizenizované granity gemerika (4,40 mg.kg⁻¹). Obsah tohto prvku klesá od kyslých hornín smerom k bazickým horninám, čo zodpovedá aj údajom z odbornej literatúry (tab. 4).

Ca

Najviac Ca v priemere obsahujú vápence (48,85 % CaO) a dolomity (31,51 %), najmenej vápnika v priemere je v metapsamitoch (0,96 % CaO), resp. v greizenizovaných granitoch gemerika (0,67 %). Trend hromadenia vápnika v intermediárnych a bazických horninách oproti kyslým horninám je v súlade s údajmi z literatúry. V porovnaní s týmito údajmi (tab. 4) sú však metamorfované paleozoické horniny, s výnimkou karbonátov, mierne ochudobnené o Ca. Vysoký podiel karbonátovej prímеси v ílovcach a pieskovcoch Slovenska (v priemere 16 % CaCO₃) spôsobuje, naopak, zvýšenie obsahu CaO oproti údajom z odbornej literatúry.

Cd

Vo väčšine sledovaných litotypov Slovenska sa priemerný obsah Cd pohybuje okolo hodnoty medze stanovenia (0,1 mg.kg⁻¹) a aj v ostatných horninách je jeho priemerný obsah nízky (0,1 až 0,2 mg.kg⁻¹ v neogénnych vulkanitoch a v ílovcach). Anomálne vysoká priemerná hodnota obsahu kadmia (0,27 mg.kg⁻¹) je v slabo metamorfovaných vápencoch paleozoika, čo indikuje jeho mierny prínos vplyvom väzby na sulfidy. V granitoch gemerika, poznačených procesmi greizenizácie, varírujú hodnoty obsahu Cd v rozmedzí 1 až 3 mg.kg⁻¹. Kvôli odlišnej analytickej metóde s nižšou citlivosťou (medza stanovenia = 1 mg.kg⁻¹) treba tieto údaje brať len ako orientačné.

Uvedené údaje v podstate korešpondujú so svetovou odbornou literatúrou (tab. 4). Výnimku tvorí len priemerná hodnota obsahu Cd v ílovcach Slovenska, ktorá je takmer 6x nižšia ako udávaný priemerný obsah svetových ílovcov (0,8 mg.kg⁻¹). Výrazný rozdiel môže čiastočne spôsobovať aj zvýšený podiel karbonátovej prímеси v ílovcach Slovenska (v priemere 16 % CaCO₃).

Ce

Priemerný obsah céru v horninách Slovenska sa pohybuje v rozmedzí od hodnôt blízkych medzi stanovenia (10 mg.kg⁻¹) v karbonátoch až po metapelite (73,1 mg.kg⁻¹), resp. alkalické bazalty (77 mg.kg⁻¹). Zodpovedá to trendu väčšej akumulácie céru v kyslých a alkalických magmatických a vulkanických horninách ako v intermediárnych, a najmä bazických horninách. Výnimku tvorí anomálne nízky priemerný obsah Ce v greizenizovaných granitoch gemerika (27,4 mg.kg⁻¹).

Nižší obsah céru v granitoidoch oproti hodnote udávanej v odbornej literatúre (tab. 4) je odrazom vyššej proporcie intermediárnych granodioritov a tonalitov v slovenských granitoidoch. Ochudobnenie ílovcov Slovenska o céru pravdepodobne spôsobuje pomerne vysoký podiel karbonátovej prímеси.

Co

Najmenej kobaltu v priemere obsahujú vápence a dolomity (hodnoty blízke medzi stanovenia – 1 mg.kg⁻¹). Najvyšší obsah Co je v intermediárnych až bazických metavulkanitoch (32,8 mg.kg⁻¹), resp. v alkalických bazaltoch (33,1 mg.kg⁻¹). Zistená distribúcia kobaltu v horninách Slovenska zodpovedá tendencii znižovania jeho obsahu od bazických hornín smerom ku kyslým magmatickým a vulkanickým horninám.

Odchýlky oproti údajom z odbornej literatúry (tab. 4) odrážajú mierne ochudobnenie bazických neogénnych vulkanitov, ako aj ílovcov o kobalt. Naopak, niekoľkonásobné obohatenie pieskovcov Slovenska o tento prvok môže odrážať bazický charakter ich zdrojových hornín.

(metapsammites, sandstones), whereas others are mildly deficient in this element (rhyolites, metapelites, claystones).

B

The lowest average contents of boron have been noted in carbonate rocks, the average content in dolomites being equal to the detection limit (5 mg.kg⁻¹). In the other rocks, the average boron content gradually increases to as much as 103.4 mg.kg⁻¹ in claystones. Anomalously high contents of this element occur in the Gemeric granites (on average 148.9 mg.kg⁻¹) which were subjected to greisenization.

The boron contents tend to fall from acid to basic intrusive and volcanic rocks. As for sedimentary rocks, claystones are richer in B than sandstones.

A comparison of our data with published ones has revealed a number of differences. The average B content in Slovakia's mostly acid metavolcanics is twice as high as published data (Tab. 4) and presumably suggests subsequent processes of acid character. In contrast, the B content in Slovakia's metapelites is approximately one half of that in metapelites abroad. The lower content may have been caused by remobilization during metamorphism coupled with subsequent hydrothermal processes. The lower average content of boron in claystones may have resulted from a higher percentage of fresh-water claystones at the expense of marine ones. On the other hand, a higher average boron content in sandstones was probably caused by a relatively higher content of the clay component in these rocks.

Ba

The average contents of barium in Slovakia's rocks range from values close to the detection limit (30 mg.kg⁻¹) in dolomites and limestones to a maximum of 911 mg.kg⁻¹ in granitoids. The Ba content in greisenized Gemeric granites is anomalously low (114 mg.kg⁻¹). In general, acid intrusive and volcanic rocks are richer in barium than basic ones. This rule, however, goes not apply to alkali rocks (alkali basalts in Slovakia average 717 mg.kg⁻¹).

A comparison of our results with foreign publications (Tab. 4) suggests that sedimentary, volcanic and metavolcanic rocks in Slovakia have been slightly depleted in Ba. By contrast, basalts and basaltoid andesites display some enrichment. The lower contents in claystones and sandstones may have been caused by a relatively high content of a carbonate admixture (on average 16 % CaCO₃). Differences in the distribution of Ba in rocks in Slovakia and abroad most probably stem from the high variability of our statistical sets.

Be

The lowest average beryllium contents occur in limestones and dolomites (levels around the detection limit of 0.1 mg.kg⁻¹), whereas the highest average content is in the greisenized Gemeric granites (4.40 mg.kg⁻¹). The contents of this element fall from acid to basic rocks in compliance with published data (Tab. 4).

Ca

The highest contents of Ca have been noted in limestones (48.85 % CaO) and dolomites (31.51 %), whereas the lowest average levels are in metapsammites (0.96 % CaO) and greisenized Gemeric granites (0.67 %). The trend of Ca contents rising from acid to intermediate and basic rocks complies with published data. In comparison with these data (Tab. 4), Slovakia's metamorphosed Paleozoic rocks are mildly deficient in Ca. In contrast, an abundant carbonate admixture in Slovakia's sandstones (on average 16 % CaCO₃) is responsible for their higher-than-published CaO contents.

Cd

In most investigated rock types in Slovakia, the average Cd contents are low, ranging from levels around the detection limit (0.1 mg.kg⁻¹) to 0.1 - 0.2 mg.kg⁻¹ in Neogene volcanics and claystones. An anomalously high average cadmium content (0.27 mg.kg⁻¹) has been noted in mildly metamorphosed Paleozoic limestones presumably as a result of Cd introduction together with sulphides. The Cd contents in the Gemeric granites subjected to greisenization processes vary from 1 to 3 mg.kg⁻¹. As the analytical method used had a fairly high detection limit (1 mg.kg⁻¹), these data are only orientation ones. The above data essentially agree with those published abroad (Tab. 4). The only exception is the average Cd content in Slovakia's claystones which is almost six times lower than the world average content in claystones (0.8 mg.kg⁻¹). The great difference can be caused in part by the abundant carbonate admixture in Slovakia's claystones (on average 16 % CaCO₃).

Ce

The average cerium contents in Slovakia's rocks vary from values close to the detection limit (10 mg.kg⁻¹) in carbonates to 73.1 mg.kg⁻¹ in metapelites and 77 mg.kg⁻¹ in alkali basalts. This corresponds to a trend of decreasing cerium contents in intrusive and volcanic rocks from acid and alkali to intermediate and the lowest-cerium basic ones. The only exception is the anomalously low La content in greisenized Gemeric granites (24.7 mg.kg⁻¹).

Lower Ce contents in Slovakia's granitoids in comparison with published data (Tab. 4) reflect a higher percentage of intermediate granodiorites and tonalites among Slovakia's granitoids. The low cerium concentrations in Slovakia's claystones can be explained by their fairly high content of a carbonate admixture.

Co

The lowest cobalt concentrations are found in limestones and dolomites (values close to the detection limit of 1 mg.kg⁻¹) and the highest in intermediate and basic metavolcanics (32.8 mg.kg⁻¹) and alkali basalts (33.1 mg.kg⁻¹). The distribution of cobalt in Slovakia's rocks displays a trend of falling contents from basic to acid intrusive and volcanic rocks.

Cr

Popri najnižších hodnotách obsahu Cr vo vápencoch a dolomitoch blízkyh medzi stanovenia (5 mg.kg^{-1}) sa obsah tohto prvku v horninách Slovenska pohybuje v rozmedzí od $9,2 \text{ mg.kg}^{-1}$ (ryolity) až po $187,2 \text{ mg.kg}^{-1}$ (intermediárne až bazické metavulkanity). Naše údaje zodpovedajú celkovému trendu znižovania obsahu chrómu od bazických hornín smerom ku kyslým magmatickým a vulkanickým horninám.

Ľovce, a najmä pieskovce Slovenska majú v porovnaní so zahraničnou odbornou literatúrou (tab. 4) zvýšený priemerný obsah chrómu. Tento fenomén zrejme spôsobil bazický charakter ich zdrojových hornín.

Cu

Horniny Slovenska obsahujú meď v priemere od $3,8 \text{ mg.kg}^{-1}$ v dolomitoch až po $44,4 \text{ mg.kg}^{-1}$ v alkalických bazaltoch. Obsah meďi pritom klesá od bazických hornín ku kyslým magmatickým a vulkanickým horninám, čo zodpovedá poznatkom o distribúcii meďi v horninovom prostredí.

V porovnaní s údajmi z odbornej literatúry (tab. 4) sú o meď čiastočne ochudobnené neogénne intermediárne a bazické vulkanity.

F

Najmenej fluóru (v priemere 155 mg.kg^{-1}) obsahujú bazalty a bazaltoidné andezity, najviac sa koncentruje v ťovcoch, resp. metapelitoch (499 mg.kg^{-1} , resp. 478 mg.kg^{-1}). Geochemicky najanomálnejšia je však jeho distribúcia v greizenizovaných granitoch gemerika, ktoré ho obsahujú v priemere až 989 mg.kg^{-1} . Distribúcia F vo všeobecnosti sleduje tendenciu jeho prednostnej koncentrácie v kyslých magmatických horninách a v ťovcoch. Porovnaním našich údajov s dostupnými údajmi z odbornej literatúry (tab. 4) sa zistila istá disproporcja vo výške priemerného obsahu F (ochudobnenie granitoidov Slovenska o fluór). Tento fenomén pravdepodobne spôsobila značná litologická variabilita študovaného súboru. Nižší priemerný obsah F v metapelitoch a v ťovcoch môže byť spôsobený procesmi remobilizácie počas metamorfózy a naložených hydrotermálnych procesov.

Fe

Údaje o distribúcii železa sa týkajú súčtu Fe^{2+} a Fe^{3+} prepočítaných na FeO_T . Najnižší priemerný obsah železa okrem karbonátov (minimum vo vápencoch = $0,21 \% \text{ FeO}_T$) sa zistil v greizenizovaných granitoch gemerika ($1,46 \%$). Najvyšší obsah dosahujú intermediárne až bazické metavulkanity (v priemere $11,41 \% \text{ FeO}_T$). Horniny Slovenska sledujú výrazný trend hromadenia železa v bazických magmatických a vulkanických horninách oproti kyslým horninám.

Nižší priemerný obsah železa v andezitoch v porovnaní s údajmi v tab. 4 je spôsobený prevahou amfibolicko-pyroxenických a amfibolicko-biotitických andezitov a porfýrov nad pyroxenickými andezitmi bohatšími na železo. Mierne ochudobnenie ťovcov o železo pravdepodobne spôsobil relatívne vysoký podiel karbonátovej prímesi v týchto sedimentoch (v priemere $16 \% \text{ CaCO}_3$). Naopak, dvojnásobne zvýšený priemerný obsah železa v pieskovcoch Slovenska mohol spôsobiť bazický charakter ich zdrojových hornín.

Ga

Priemerný obsah gália sa v karbonátoch a pieskovcoch Slovenska pohybuje okolo hodnoty medze stanovenia (5 mg.kg^{-1}). Najviac Ga v priemere obsahujú greizenizované granity gemerika ($21,3 \text{ mg.kg}^{-1}$), resp. metapelity ($S4 - 23,5 \text{ mg.kg}^{-1}$). Tento prvok prejavuje málo výraznú tendenciu koncentrácie v kyslejších horninách a v ťovcoch.

Vyšší priemerný obsah Ga v súbore metapsamity oproti údajom z odbornej literatúry (tab. 4) je pravdepodobne odrazom zvýšeného podielu ťovej zložky v týchto horninách. Neogénne vulkanity javia mierne ochudobnenie v porovnaní s údajmi z literatúry. Nižšie sú aj hodnoty priemerného obsahu ťovcov a pieskovcov Slovenska. Je pravdepodobné, že deficit gália v týchto horninách, rovnako ako pri viacerých už spomínaných prvkoch, spôsobuje pomerne vysoký podiel karbonátovej prímesi (v priemere asi $16 \% \text{ CaCO}_3$).

Hg

Primárny obsah ortuti v horninách je veľmi nízky. V študovaných horninách Slovenska sa jej priemerné hodnoty pohybujú v rozmedzí od $0,02 \text{ mg.kg}^{-1}$ v dolomitoch až po $0,28 \text{ mg.kg}^{-1}$ v metapsamitoch. Pri magmatických a vulkanických horninách nie je výrazný trend hromadenia Hg v kyslých či bazických horninách.

Zvýšený priemerný obsah Hg v metapiesskovcoch oproti údajom z literatúry (tab. 4) má pravdepodobný pôvod v synsedimentárnych exhalčno-vulkanických a naložených hydrotermálnych procesoch. Ľovce Slovenska obsahujú v priemere polovičné množstvo Hg – $0,185 \text{ mg.kg}^{-1}$, ako udáva odborná zahraničná literatúra (tab. 4). Tento fenomén, vyskytujúci sa pri viacerých študovaných prvkoch, môže byť spôsobený zvýšeným podielom karbonátov v týchto horninách. Naopak, priemerný obsah v pieskovcoch je vyšší ($0,137 \text{ mg.kg}^{-1}$), čo pravdepodobne spôsobili naložené vulkanicko-exhalačné procesy.

K

Draslík sa významnou mierou podieľa na chemickom zložení študovaných hornín. V priemere najmenej draslíka je v karbonátových horninách ($0,06$ v dolomitoch a magnezitoch paleozoika), najviac K obsahujú ryolity ($4,26 \% \text{ K}_2\text{O}$), resp. granity gemerika ($4,31 \%$). V prípade draslíka sa dá pozorovať jasný trend koncentrácie v kyslých horninách oproti bazickým horninám. Zo sedimentov je podstatne viac draslíka v ťovcoch ako v pieskovcoch.

Nižší priemerný obsah K_2O v granitoidoch Slovenska oproti hodnote udávanej v odbornej literatúre (tab. 4) je odrazom bazickejšieho charakteru granitoidov Slovenska. Ochudobnenie ťovcov Slovenska o draslík pravdepodobne spôsobil, rovnako ako pri viacerých opísaných prvkoch, vysoký podiel karbonátovej prímesi.

La

Najnižší priemerný obsah lantánu sa zistil v dolomitoch a magnezitoch paleozoika ($2,4 \text{ mg.kg}^{-1}$), najviac La v priemere majú metapelity ($42,1 \text{ mg.kg}^{-1}$). Lantán prejavuje pomer-

Differences against published data (Tab. 4) stem from a slightly lower cobalt contents in Slovakia's Neogene basic volcanics and claystones. In contrast, the several times higher cobalt contents in Slovakia's sandstones may reflect the basic character of their source rocks.

Cr

Apart from the lowest Cr contents in limestones and dolomites close to the detection limit (5 mg.kg^{-1}), the contents of this element in Slovakia's rocks range from 9.2 mg.kg^{-1} in rhyolites to as much as 187.2 mg.kg^{-1} in intermediate and basic metavolcanics. Our data correspond to the general trend of chromium contents in volcanic and intrusive rocks decreasing from basic to acid ones.

The average contents of chromium in Slovakia's claystones, but mainly sandstones are higher than published data (Tab. 4). This phenomenon is probably due to a basic character of their source rocks.

Cu

The average copper contents in Slovakia's rocks range from 3.8 mg.kg^{-1} in dolomites to 44.4 mg.kg^{-1} in alkali basalts. The contents in intrusive and volcanic rocks fall from basic to acid ones in compliance with general data on the distribution of copper in the rock environment.

A comparison with published data (Tab. 4) reveals that Neogene intermediate and basic volcanics in Slovakia often contain less copper.

F

The lowest fluorine contents (on average 155 mg.kg^{-1}) occur in basalts and basaltoid andesites, whereas the highest are in claystones and metapelites (444 and 478 mg.kg^{-1} , respectively). The highest geochemical anomalies, however, have been identified in greisenized Gemeric granites averaging 989 mg.kg^{-1} F. Fluorine essentially tends to concentrate mainly in acid intrusive rocks and claystones.

Compared with published data (Tab. 4), Slovakia's rocks display some differences in the average contents of F (lower F concentrations in granitoids). This phenomenon is likely to reflect the high lithologic variability of the studied set. The lower average F contents in metapelites and claystones may have been caused by remobilization during metamorphism and ensuing hydrothermal processes.

Fe

The data on the distribution of iron involve both ferrous and ferric iron recalculated to FeO_T . Apart from carbonates (minimum content in carbonates = $0.21 \% \text{ FeO}_T$), the lowest average iron content has been found in greisenized Gemeric granites (1.46%). The highest contents are in intermediate and basic metavolcanics (on average $11.41 \% \text{ FeO}_T$).

Basic intrusive and volcanic rocks in Slovakia are considerably richer in iron than acid rocks (Tab. 4). This is caused by the predominance of amphibolite-pyroxene and amphibolite-biotite andesites and porphyries over iron-rich pyroxene andesites. The slightly lower iron contents in claystones presumably stem from a relatively abundant carbonate admixture in these sediments (on average $16 \% \text{ CaCO}_3$). In contrast, the content of iron in Slovakia's sandstones twice as high as published data could result from the basic character of their source rocks.

Ga

The average content of gallium in Slovakia's carbonates and sandstones varies around the detection limit (5 mg.kg^{-1}), and the highest average Ga levels occur in greisenized Gemeric granites (21.3 mg.kg^{-1}) and metapelites ($S4 - 23.5 \text{ mg.kg}^{-1}$). This element has a slight tendency to concentrate in acid igneous rocks and claystones.

The higher-than-published average Ga content in the metapsammite set (Tab. 4) is likely to reflect the increased percentage of clay component in these rocks. Slovakia's Neogene volcanics contain slightly less Ga in comparison with published data. The average Ga levels in Slovakia's claystones and sandstones are also lower, presumably owing to the fairly abundant carbonate admixture (on average $16 \% \text{ CaCO}_3$) which is responsible also for the deficiencies of some other above-mentioned elements.

Hg

Primary mercury contents in rocks are very low. In the investigated rocks of Slovakia the element averages between 0.02 mg.kg^{-1} in dolomites to 0.28 mg.kg^{-1} in metapsammites. Neither acid nor basic intrusives and volcanics display a clear trend to accumulate Hg. The higher-than-published (Tab. 4) average Hg contents in Slovakia's metamorphosed sandstones presumably stem from synsedimentary exhalation-volcanic and subsequent hydrothermal processes. Slovakia's claystones average only one half (0.185 mg.kg^{-1}) of the average published content (Tab. 4). Noted in several investigated elements, this phenomenon may be caused by the increased carbonate content in these rocks. In contrast, the average Hg concentration in sandstones is higher (0.137 mg.kg^{-1}), presumably as a result of superimposed volcanic-exhalation processes.

K

Potassium is a major element in the chemical composition of the studied rocks. The lowest potassium contents occur in carbonate rocks ($0.06 \% \text{ K}_2\text{O}$ in Paleozoic magnesites and dolomites), whereas the K-richest rock types are rhyolites ($4.26 \% \text{ K}_2\text{O}$) and Gemeric granites ($4.31 \% \text{ K}_2\text{O}$). Potassium displays a clear tendency to concentrate in acid rocks in preference to basic ones. As for sediments, claystones are much richer in potassium than sandstones.

The lower average K_2O content in Slovakia's granites in comparison with published figures (Tab. 4) reflects the more basic chemistry of the former. Like several elements discussed above, potassium is also deficient in Slovakia's claystones, probably thanks to their abundant carbobate admixture.

ne výraznú tendenciu koncentrovať sa v kyslých horninách, čo dokumentujú aj výsledky štúdia distribúcie tohto prvku v horninách Slovenska.

Nižší priemerný obsah lantánu v granitoidoch Slovenska v porovnaní so zahraničnou odbornou literatúrou (tab. 4) dokumentuje spolu s ďalšími opisovanými prvkami bázičejšie zloženie týchto hornín. V prípade granitov gemerika spôsobili deficit La hydrotermálne procesy (greizenizácia). Vápence a dolomity mezozoika sú oproti údajom z literatúry obohatené o lantán.

Li

Priemerný obsah lítia v študovaných horninách varíruje od 2,5 mg.kg⁻¹ v dolomitoch až po 51,9 mg.kg⁻¹ v ílovcach. Narastanie obsahu lítia smeruje ku kyslým horninám, koncentruje sa však najmä v ílovcach. Paradoxne vyšší obsah tohto prvku v intermediárnych až bázičických metavulkanitoch oproti prevažne kyslým metavulkanitom môže mať súvis s metamorfnou remobilizáciou a naloženými procesmi.

Vyšší priemerný obsah lítia v metapsamitoch oproti údajom z literatúry (tab. 4) je pravdepodobne odrazom zvýšeného podielu ílovej zložky v týchto horninách. V slabo metamorfovaných karbonátových horninách môže byť zvýšený priemerný obsah Li spôsobený naloženými procesmi kyslého charakteru. Pomerne vysoký podiel karbonátovej prímеси (v priemere asi 16 % CaCO₃) v ílovcach a pieskovcoch Slovenska je pravdepodobne aj pri lítiu príčinou nižšieho priemerného obsahu tohto prvku v porovnaní s literatúrou.

Mg

Najviac horčíka v priemere obsahujú dolomity a magnezity paleozoika (30,4 % MgO), resp. dolomity mezozoika (19,98 %). V ostatných horninách Slovenska sa priemerný obsah MgO pohybuje v rozmedzí od 0,33 % v greizenizovaných granitoch gemerika až po 7,36 % v alkalických bazaltoch. V študovaných horninách je veľmi dobre pozorovateľný trend zvyšovania obsahu horčíka od kyslých hornín smerom k bázičickým horninám.

Nižší priemerný obsah horčíka v andezitoch oproti údajom z literatúry (tab. 4) je spôsobený prevahou amfibolicko-pyroxenických a amfibolicko-biotitických andezitov a porfýrov nad pyroxenickými andezitmi bohatšími na horčík. Ílovce, a najmä pieskovce Slovenska majú v porovnaní s údajmi v odbornej literatúre zvýšený priemerný obsah horčíka, čo zrejme spôsobil bázičický charakter ich zdrojových hornín.

Mn

Mangán vstupuje do chemického zloženia dolomitov, resp. ryolitov najmenšou mierou, a to v priemere 0,013 %, resp. 0,026 % MnO. Najvyšší priemerný obsah MnO je v intermediárnych až bázičických metavulkanitoch – 0,189 %. Distribúcia mangánu v horninách Slovenska dôsledne kopíruje všeobecnú tendenciu jeho akumulácie smerom k bázičickým magmatickým a vulkanickým horninám. Zo sedimentárnych hornín viac Mn obsahujú ílovce ako pieskovce.

Zvýšený priemerný obsah mangánu oproti údajom z odbornej literatúry (tab. 4) v metapsamitoch pravdepodobne spôsobil zvýšený podiel ílovej zložky. Pieskovce Slovenska sú bohatšie na mangán zrejme v dôsledku bázičického charakteru ich zdrojových hornín. Nižší priemerný obsah mangánu v porovnaní s literatúrou prakticky vo všetkých súboroch neogénnych vulkanitov (najviac v prípade ryolitov) súvisí s ich genézou.

Na

Priemerný obsah sodíka v horninách Slovenska popri výrazne najnižšom obsahu v karbonátoch (najmenej 0,05 % Na₂O v dolomitoch) varíruje v rozmedzí od 0,89 % Na₂O v ílovcach až po 3,80 % v granitoidoch Slovenska. Sodík sleduje trend vyššej koncentrácie v alkalických a intermediárnych magmatických a vulkanických horninách oproti kyslým a bázičickým horninám. Zo sedimentov, na rozdiel od väčšiny študovaných prvkov, sa viac sodíka viaže na pieskovce ako na ílovce, pričom tu vystupuje najmä v klastoch živcov.

Väčšina neogénnych vulkanických hornín je v porovnaní s údajmi v odbornej literatúre (tab. 4) mierne ochudobnená o sodík, pričom vysvetlenie je zrejme potrebné hľadať v ich genéze. Mierne ochudobnenie o Na pri ílovcach a pieskovcoch Slovenska zrejme spôsobuje pomerne vysoký podiel karbonátovej prímеси.

Ni

Výrazne najnižší priemerný obsah niklu sa viaže na dolomity (1,4 mg.kg⁻¹). V ostatných horninách Slovenska jeho priemerný obsah varíruje od 3 mg.kg⁻¹, resp. 3,1 mg.kg⁻¹ v greizenizovaných granitoch gemerika, resp. ryolitoch až po 58,4 mg.kg⁻¹ v intermediárnych až bázičických metavulkanitoch, resp. 93,9 mg.kg⁻¹ v alkalických bazaltoch. Horniny Slovenska sledujú všeobecný trend narastania obsahu Ni od kyslých hornín k bázičickým horninám, ako aj ich väčšiu akumuláciu v ílovcach oproti pieskovcom.

Nižší priemerný obsah niklu v andezitoch je v porovnaní s odbornou literatúrou (tab. 4) podobne ako pri horčíku pravdepodobne spôsobený prevahou amfibolicko-pyroxenických a amfibolicko-biotitických andezitov a porfýrov nad pyroxenickými andezitmi bohatšími na nikel. Rovnako priemerný obsah Ni v ílovcach Slovenska je oproti údajom z odbornej literatúry nižší.

P

Fosfor sa na chemickom zložení hornín Slovenska podieľa rozličnou mierou. Jeho priemerný obsah varíruje od 0,02 % P₂O₅ v dolomitoch do 0,59 % v alkalických bazaltoch. Vo väčšine ostatných študovaných typov hornín sa však jeho obsah pohybuje v rozmedzí od 0,1 do 0,25 % P₂O₅. V magmatických a vulkanických horninách sleduje fosfor všeobecný trend koncentrácie od kyslých hornín po bázičické horniny.

Obohatenie o fosfor oproti porovnateľným údajom z literatúry (tab. 4) spôsobil v prípade metapieskovcov pravdepodobne vyšší podiel ílovej zložky a pri pieskovcoch bázičický charakter ich zdrojových hornín. Naopak, ochudobnenie o fosfor javia mezozoické karbonátové sedimenty, najmä dolomity. Nižší priemerný obsah fosforu v andezitoch a porfýroch v porovnaní s literatúrou spôsobuje prevaha amfibolicko-pyroxenických a amfibol-

La

The lowest average content of lanthanum has been noted in Paleozoic magnesites and dolomites (2.4 mg.kg⁻¹), the highest in metapelites (42.1 mg.kg⁻¹). The element displays a fairly clear tendency to concentrate in acid rocks as is suggested also by the results of the study of its distribution in Slovakia's rocks.

As is the case with some other investigated elements, the lower average lanthanum content in Slovakia's granitoids in comparison with granitoids described abroad (Tab. 4) results from the more basic character of the former. The La deficiency in Gemic granites originated from hydrothermal processes (greisenization). Mesozoic limestones and dolomites in Slovakia are richer in lanthanum than those found worldwide.

Li

The average lithium contents in the studied rocks range from 2.5 mg.kg⁻¹ in dolomites to as much as 51.9 mg.kg⁻¹ in claystones. Lithium contents increase towards acid rocks, but the highest concentrations are in claystones. Strange enough, the contents of this element in intermediate and basic metavolcanics are higher than in predominantly acid ones, possibly as a result of metamorphic remobilization and ensuing processes.

The higher-than-published (Tab. 4) average lithium content in Slovakia's metapsammites presumably reflects the abundant clay component in these rocks. The increased Li contents in weakly metamorphosed carbonate rocks may stem from subsequent processes of an acid character. The fairly high percentage of a carbonate admixture (on average approximately 16 % CaCO₃) in Slovakia's claystones and sandstones is presumably responsible for a low lithium content in these rocks in comparison with published figures.

Mg

The highest magnesium values occur in Paleozoic magnesites and dolomites (30.4 % MgO) and Mesozoic dolomites (19.98 %). Other rock types in Slovakia average from 0.33 % MgO in greisenized Gemic granites to 7.36 % in alkali basalts. The magnesium contents in the studied rocks clearly tend to increase from acid towards basic rocks.

The lower-than-published average content of magnesium in andesites (Tab. 4) stems from the prevalence of amphibole-pyroxene and amphibole-biotite andesites and porphyries over magnesium-rich pyroxene andesites. Compared to published data, Slovakia's claystones but mainly sandstones have higher average magnesium contents probably as a result of the basic character of their source rocks.

Mn

Manganese is rarest in dolomites and rhyolites (on average 0.013 and 0.026 MnO, respectively) and most abundant in intermediate and basic metavolcanics - 0.189 %. The distribution of manganese in Slovakia's rocks strictly reflects a general tendency of rising concentrations towards basic intrusive and volcanic rocks. As for Mn contents in sediments, claystones are richer than sandstones.

The higher-than-published average manganese contents in metamorphosed psammites (Tab. 4) are likely to stem from their abundant clay admixture. Slovakia's sandstones are richer in manganese possibly owing to a more basic character of their source rocks. The lower-than-published average manganese contents in virtually all sets of Neogene volcanics (notably rhyolites) result from their genesis.

Na

Aside from by far the lowest concentrations in carbonates (lowest contents among carbonates occur in dolomites - 0.05 % Na₂O), the average sodium contents in Slovakia's rocks range from 0.89 % Na₂O in claystones to 3.80 % in granitoids. Sodium tends to concentrate in alkali and intermediate intrusive and volcanic rocks in preference to acid and basic ones. As for sediments, unlike most studied elements, sodium's contents are lower in claystones than in sandstones where it is bound largely to feldspar grains.

In comparison with published data (Tab. 4), most Neogene volcanic rocks are slightly lower in sodium, the cause should probably be sought in their genesis. The mildly lower Na concentrations in Slovakia's claystones and sandstones are presumably due to the plentiful carbonate admixture.

Ni

By far the lowest average percentage of nickel has been noted in dolomites (1.4 mg.kg⁻¹). In the other Slovakia's rocks, its contents average from 3 mg.kg⁻¹ in greisenized Gemic granites and 3.1 mg.kg⁻¹ in rhyolites to 58.4 mg.kg⁻¹ in intermediate and basic metavolcanics and 93.9 mg.kg⁻¹ in alkali basalts. Slovakia's rocks comply with a worldwide trend of growing Ni contents from acid to basic rocks, and Ni is more abundant in claystones than in sandstones.

The lower-than-published average nickel content in andesites (Tab. 4) is likely to result from the predominance of amphibole-pyroxene and amphibole-biotite andesites and porphyries over nickel-rich pyroxene andesites. Similarly, the average Ni content in Slovakia's claystones is lower than published figures are.

P

The phosphorus percentage in Slovakia's rocks is variable. Its average contents range from 0.02 % P₂O₅ in dolomites to 0.59 % in alkali basalts. In most other studied rock types, however, the phosphorus content varies between 0.1 and 0.25 % P₂O₅. In intrusive and volcanic rocks, phosphorus values increase from acid to basic types.

The higher-than-published phosphorus values in Slovakia's metasandstones (Tab. 4) are likely to result from the higher content of their clay admixture, and those in unmetamorphosed sandstones are probably due to the basic character of their source rocks. In contrast, the phosphorus contents in Mesozoic carbonate sediments are lower than the published data. The lower average phosphorus contents in Slovakia's andesites and porphyries in comparison with published figures stem from the predominance of

licko-biotitických andezitov a porfýrov nad pyroxenickými andezitmi bohatšími na fosfor. Výrazne menej fosforu v porovnaní s literatúrou obsahujú rhyolity, čo môže byť podmienené geneticky. Mierne ochudobnenie ílovcov Slovenska o tento prvok má pravdepodobne súvis s vyšším podielom karbonátovej prímеси v daných horninách (v priemere asi 16 % CaCO_3).

Pb

Priemerný obsah olova v horninách Slovenska dosahuje hodnoty v rozmedzí od 2 až 2,6 mg.kg^{-1} (dolomity a magnezity paleozoika, dolomity mezozoika) až do 19,7 mg.kg^{-1} v granitoidoch. Všeobecná tendencia koncentrácie olova v kyslých horninách je pozorovateľná tak v neogénnych vulkanitoch, ako aj v granitoidoch Slovenska. V metavulkanitoch sme tento trend nepozorovali. Príčinou toho sa javí litologická variabilita daných hornín, prípadne naložené procesy.

V porovnaní s pieskovecami ílovce v súlade s geochemickou distribúciou Pb dosahujú v priemere mierne vyšší obsah tohto prvku. V porovnaní s odbornou literatúrou (tab. 4) sú však oba horninové typy mierne ochudobnené o olovo.

Rb

Najmenej rubídia zo všetkých študovaných hornín Slovenska sa v priemere koncentruje v karbonátových horninách paleozoika (hodnoty okolo medze stanovenia $\text{Rb} = 5 \text{ mg.kg}^{-1}$) a mezozoika (6,6 až 10 mg.kg^{-1}). V ostatných horninách dosahuje rozmedzie priemerného obsahu hodnoty od 27,6 mg.kg^{-1} v intermediárnych až bazických metavulkanitoch až do 197,9 mg.kg^{-1} v rhyolitoch. Geochemicky anomálna je distribúcia Rb v greizenizovaných granitoch gemerika s priemerom 302,1 mg.kg^{-1} . Geochemické vystupovanie rubídia sa veľmi podobá správaniu draslíka, preto sa Rb najviac koncentruje v kyslých a alkalických magmatických a vulkanických horninách a zo sedimentov v ílovcach.

Obohatenie metapsamitov o Rb v porovnaní s hodnotami uvádzanými v literatúre (tab. 4) je dôsledkom zvýšeného podielu ílovej frakcie v týchto horninách. Naopak, ochudobnenie ílovcov o tento prvok môže spôsobovať pomerne vysoký podiel karbonátovej prímеси.

Sb

Distribúcia antimónu v horninách Slovenska je do istej miery špecifická, čo sa vo väčšine z nich prejavuje vyšším priemerným obsahom Sb oproti uvádzaným údajom z odbornej literatúry. Najmenej Sb v priemere obsahujú neogénne vulkanické horniny, a to bazalty až bazaltoidné andezity (0,31 mg.kg^{-1}) a andezity a porfýry (0,37 mg.kg^{-1}). Najviac sa tento prvok v priemere koncentruje v metapsamitoch (1,86 mg.kg^{-1}), resp. v hydrotermálne postihnutých granitoch gemerika (1,96 mg.kg^{-1}). Trend koncentrácie Sb na špecifický horninový typ nie je výrazný.

Príčiny uvedeného niekoľkonásobne zvýšeného regionálneho fónu antimónu oproti údajom v literatúre (väčšinou sa udáva okolo 0,2 mg.kg^{-1} – tab. 4) môžu byť rôzne. Pravdepodobne medzi ne patria metamorfne a hydrotermálne procesy regionálneho významu v Spišsko-gemerskom rudohorí, ako aj v ďalších pohoriach budovaných najmä paleozoickými metamorfovanými horninami a terciérny vulkanizmus. Svoju rolu zohral aj charakter zdrojových hornín pieskovcov a ílovcov Slovenska.

Se

Podiel selénu na chemickom zložení hornín Slovenska je relatívne veľmi malý, pretože jeho priemerný obsah v úplnej väčšine z nich sa pohybuje okolo hodnoty medze stanovenia (0,05 mg.kg^{-1}). Vyšší obsah v priemere dosahujú len ílovce Slovenska, a to 0,27 mg.kg^{-1} . Ojedinelé zvýšené hodnoty obsahu Se v niektorých typoch hornín majú svoj pôvod v naložených procesoch, pri ktorých sa Se viaže najmä v sulfidoch.

Oproti literatúre (tab. 4) sú ílovce Slovenska ochudobnené o Se, čo aj pri tomto prvku môže spôsobovať zvýšený podiel karbonátovej prímеси (v priemere 16 % CaCO_3).

Sn

Priemerný obsah cínu v karbonátových horninách dosahuje hodnotu blízku jeho medzi stanovenia (1 mg.kg^{-1}). V ostatných horninách jeho obsah varíruje v priemere vo veľmi úzkom rozmedzí, od 1,4 mg.kg^{-1} v bazaltoch až bazaltoidných andezitoch do 4 mg.kg^{-1} v prevažne kyslých metavulkanitoch. Výnimku tvorí geochemicky anomálna distribúcia Sn v granitoch gemerika (v priemere 25,6 mg.kg^{-1}), čo je spôsobené procesmi greizenizácie. V paleozoických horninách je pozorovateľný trend koncentrácie Sn v kyslých horninách, vo vulkanitoch tento trend nie je výrazný. Rozdiel v distribúcii cínu v pieskovecoch a ílovcach nie je taký výrazný, ako udáva zahraničná odborná literatúra (tab. 4).

Sr

Distribúcia Sr je jedna z najvariabilnejších spomedzi všetkých študovaných prvkov. Najvyšší priemerný obsah dosahuje stroncium v alkalických bazaltoch (920 mg.kg^{-1}). Najmenej Sr obsahujú dolomity a magnezity (v priemere 14,8 mg.kg^{-1}), anomálne nízky je aj jeho priemerný obsah v greizenizovaných granitoch gemerika (40,7 mg.kg^{-1}). Ostatné horniny Slovenska obsahujú stroncium v priemere od 53,3 mg.kg^{-1} v prevažne kyslých metavulkanitoch do 428,2 mg.kg^{-1} v bazaltoch až bazaltoidných andezitoch. V literatúre udávaná tendencia koncentrovania stroncia skôr v intermediárnych až bazických magmatických a vulkanických horninách je pozorovateľná aj v horninách Slovenska. Výrazná je aj väzba na vápence a alkalické horniny.

Ti

Obsah titánu v horninách Slovenska, okrem najnižších priemerných hodnôt v karbonátoch (0,018 % TiO_2 v dolomitoch mezozoika až 0,097 % vo vápencoch paleozoika), varíruje v priemere od 0,155 % TiO_2 v greizenizovaných granitoch gemerika až do 1,459 % TiO_2 v intermediárnych až bazických metavulkanitoch. Všeobecne najviac titánu obsahujú alkalické bazalty (2,46 % TiO_2). Horniny Slovenska sledujú trend zvyšovania obsahu titánu od kyslých hornín smerom k bazickým horninám, ako aj vyššiu koncentráciu tohto prvku v ílovcach oproti pieskovcom.

amphibole-pyroxene and amphibole-biotite andesites and porphyries over phosphorus-rich pyroxene andesites. The much-lower-than-published contents of phosphorus in Slovakia's rhyolites may have genetic causes. The slightly lower P values in claystones are probably related to the higher percentage of a carbonate admixture in these rocks (on average approximately 16 % CaCO_3).

Pb

The average lead contents in Slovakia's rocks range from 2 - 2.6 mg.kg^{-1} in Paleozoic magnesites and dolomites and Mesozoic dolomites to 19.7 mg.kg^{-1} in granitoids. A general tendency of lead to concentrate predominantly in acid rocks is obvious in both Slovakia's granitoids and Neogene volcanics. Metamorphosed volcanics, however, do not display this trend, presumably due to their lithological diversity or alteration processes.

The average Pb value in Slovakia's claystones is moderately higher than that in sandstones, but in comparison with their foreign counterparts (Tab. 4) both rock types are slightly deficient in lead.

Rb

The lowest average rubidium concentrations among Slovakia's rocks occur in carbonates of Paleozoic (values oscillate around the 5 mg.kg^{-1} detection limit) and Mesozoic age (6.6 to 10 mg.kg^{-1}). In the other rock types, the average values range from 27.6 mg.kg^{-1} in intermediate and basic metavolcanics to 197.9 mg.kg^{-1} in rhyolites. The distribution of Rb in greisenized Gemic granites is geochemically anomalous averaging as much as 302.1 mg.kg^{-1} . The geochemical dispersal of rubidium strongly resembles that of potassium as the highest Rb values occur in acid and alkaline intrusive and volcanic rocks and, among sediments, in claystones.

The higher-than-published Rb values in Slovakia's metapsammites (Tab. 4) result from an abundant clay fraction in these sediments. In contrast, the lower contents of this element in claystones may be due to their fairly high content of carbonate admixture.

Sb

The distribution of antimony in Slovakia's rocks is specific to some extent as their average Sb contents are mostly higher than published figures. The lowest average Sb concentrations have been noted in Neogene volcanic rocks, namely basalts and basaltoid andesites (0.31 mg.kg^{-1}) as well as andesites and porphyries (0.37 mg.kg^{-1}). The highest average values occur in metapsammites (1.86 mg.kg^{-1}) and hydrothermally altered Gemic granites (1.96 mg.kg^{-1}). Sb does not display a clear tendency to preferentially accumulate in any rock type.

The above-mentioned high regional background values of Sb, which are several times higher than published ones (mostly ranging around 0.2 mg.kg^{-1} , Tab. 4), could be explained in several ways. The likely causes include regional-scale metamorphic and hydrothermal processes in the Spišsko-gemerské rudohorie Mts. and in the other mountain ranges underlain largely by Paleozoic metamorphic rocks as well as Tertiary volcanism. The character of the source rocks of Slovakia's sandstones and claystones also played a role.

Se

The percentage of selenium in the chemical composition of Slovakia's rocks is relatively very small as in the vast majority of the investigated rock types its average contents vary around the detection limit (0.05 mg.kg^{-1}). Higher average contents occur only in claystones (0.27 mg.kg^{-1}). Rare increased values of Se in some rock types result from epigenetic processes which supplied Se that was subsequently bound mostly to sulphides. The lower-than-published Se concentrations in Slovakia's claystones (Tab. 4) may be caused by the abundant carbonate admixture in these rocks (on average 16 % CaCO_3).

Sn

The average tin content in carbonate rocks is close to the detection limit (1 mg.kg^{-1}). In the other rocks, its contents vary within a very narrow range from 1.4 mg.kg^{-1} in basalts and basaltoid andesites to 4 mg.kg^{-1} in predominantly acid metavolcanics. The only exception is the geochemically anomalous Sn distribution in Gemic granites which average 25.6 mg.kg^{-1} as a result of greisenization. In Paleozoic rocks, Sn tends to accumulate in acid rock types, but in volcanics this trend is not obvious. The difference between the distribution of tin in Slovakia's sandstones and claystones is not as great as that given in foreign publications (Tab. 4).

Sr

The distribution of strontium ranks among the most variable of all studied elements. The highest average Sr content has been noted in alkali basalts (920 mg.kg^{-1}), the lowest in dolomites and magnesites (on average 14.8 mg.kg^{-1}). The Sn content in greisenized Gemic granites (40.7 mg.kg^{-1}) is anomalously low, too. The Sr concentrations in the other rock types in Slovakia range from 53.3 mg.kg^{-1} in predominantly acid metavolcanics to 428.2 mg.kg^{-1} in basalts and basaltoid andesites. In compliance with published data, Sr in Slovakia's intrusive and volcanic rocks also tends to accumulate mainly in intermediate to basic types. Sr association with limestones and alkaline rocks is obvious as well.

Ti

Apart from the lowest average values in carbonates (0.018 % TiO_2 in Mesozoic dolomites and 0.097 % in Paleozoic limestones), the average titanium contents in Slovakia's rocks vary from 0.155 % TiO_2 in gresenized Gemic granites to 1.459 % TiO_2 in intermediate and basic metamorphosed volcanics and 2.46 % TiO_2 in alkali basalts. The titanium contents in Slovakia's igneous rocks increase from acid to basic rocks, and the concentrations in claystones are higher than those in sandstones.

Priemerné hodnoty obsahu Ti v bazaltoch až bazaltoidných andezitoch a v andezitoch a porfýroch sú nižšie, ako udáva odborná literatúra, čo pravdepodobne súvisí s vyšším priemerným obsahom SiO₂ (t. j. s ich kyslejším charakterom) oproti údajom z literatúry (tab. 4). Mierne nižší priemerný obsah titánu v ílovcach môže spôsobovať zvýšený podiel karbonátovej prímеси v týchto horninách.

V

Najmenej vanádu v priemere obsahujú dolomity (hodnota blízko medze dôkazu – 5 mg.kg⁻¹), v ostatných karbonátoch je ho v priemere 8,3 až 11,8 mg.kg⁻¹. Anomálne nízka koncentrácia vanádu je v greizenizovaných granitoch gemerika (v priemere 9,6 mg.kg⁻¹). V ostatných horninách Slovenska priemerný obsah V varíruje v rozmedzí od 13,8 mg.kg⁻¹ v ryolitoch do 235,4 mg.kg⁻¹ v intermediárnych až bazických metavulkanitoch. V horninách Slovenska je možné pozorovať výrazný trend koncentrácie vanádu v intermediárnych, a najmä bazických horninách oproti kyslým horninám. Aj ílovce obsahujú výrazne viac tohto prvku oproti pieskovcom.

Granitoidy Slovenska v porovnaní s údajmi v odbornej literatúre javia ochudobnenie o vanád (tab. 4). Naopak, viac ako dvojnásobný priemerný obsah vanádu v pieskovcoch môže byť spôsobený bazickým charakterom ich zdrojových hornín.

Y

Priemerný obsah v horninách Slovenska varíruje od 1,4 mg.kg⁻¹ v dolomitoch do 28,7 mg.kg⁻¹ v metapelitoch. Trend koncentrácie yttria na špecifický horninový typ nie je v horninách Slovenska výrazný. Z neogénnych vulkanitov ho intermediárne až bazické horniny obsahujú viac ako kyslé horniny. Pri paleozoických metavulkanitoch je situácia opačná, rozdiely však nie sú veľké. Aj rozdiel medzi obsahom Y v ílovcach (je vyšší) a pieskovcoch Slovenska je relatívne malý.

Ochudobnenie granitoidov a ryolitov o ytrium v porovnaní s odbornou literatúrou (tab. 4) je podmienené genézou týchto hornín. Zvýšený podiel karbonátovej prímеси v ílovcach Slovenska spôsobil zrejme ich ochudobnenie aj o ytrium.

Zn

Najmenej zinku v priemere obsahujú dolomity a magnezity (2,7 mg.kg⁻¹), najviac z karbonátových hornín vápence mezozoika (17,1 mg.kg⁻¹). Vplyvom hydrotermálnych premien je anomálne nízky priemerný obsah Zn v granitoch gemerika (22,2 mg.kg⁻¹). Ostatné horniny Slovenska obsahujú zinok v priemere od 32,7 mg.kg⁻¹ v ryolitoch do 108,8 mg.kg⁻¹ v intermediárnych až bazických metavulkanitoch. Tendencia koncentrácie zinku v horninách Slovenska smeruje od kyslých hornín k intermediárnym až bazickým horninám. Zo sedimentov ho viac obsahujú ílovce ako pieskovce.

Vyšší obsah ílovej zložky v metapsamitoch v porovnaní s údajmi z literatúry (tab. 4) spôsobil ich mierne obohatenie o zinok. Ílovce Slovenska majú oproti údajom v literatúre nižší priemerný obsah zinku, pieskovce, naopak, až dvojnásobne vyšší. Tento fenomén je možné vysvetliť bázičkjšími zdrojovými horninami pieskovcov a ílovcov, pričom v prípade ílovcov došlo k premene tmavých železato-horečnatých minerálov, a tým aj k úbytku zinku.

Zr

Zirkónium rovnako ako väčšina už spomínaných prvkov dosahuje najnižší priemerný obsah v karbonátoch (5,2 mg.kg⁻¹ v dolomitoch až 12,1 mg.kg⁻¹ vo vápencoch). Rozmedzie hodnôt priemerného obsahu Zr v ostatných študovaných horninách Slovenska je takéto: 50,2 mg.kg⁻¹ v greizenizovaných granitoch gemerika až 175,6 mg.kg⁻¹ v metapelitoch. Trend koncentrácie zirkónia v horninách Slovenska nie je veľmi výrazný a smeruje skôr k alkalickým a intermediárnym až bazickým horninám. Jeho obsah v ílovcach a pieskovcoch je veľmi podobný.

Ochudobnenie granitoidov a ryolitov o zirkónium v porovnaní s údajmi z literatúry (tab. 4) je podobne ako v prípade yttria podmienené genézou týchto hornín. Zvýšený podiel karbonátovej prímеси v ílovcach Slovenska zrejme ovplyvnil deficit zirkónia (v priemere 16 % CaCO₃).

LITERATÚRA / REFERENCES

- Bouška, V., Jakeš, P., Pačes, T. a Pokorný, J. (eds.), 1980: Geochemie. Praha, Academia, 555 s.
- Čadek, J. a Moldan, B., 1983: Geochemické rozdělení prvků. In: Svoboda, J. et al.: Encyklopedický slovník geologických věd. Praha, Academia.
- Koljonen, T. (edit.), 1992: The Geochemical Atlas of Finland, Part 2: Till. Espoo, Geochemical Survey of Finland.
- Marsina, K., Lexa, J., Kohút, M., Vozárová, A., Janák, M., Havrila, M., Fejdiová, O., Siráňová, Z., Ďurkovič, T. a Martinský, L., 1995: Geochemický atlas Slovenskej republiky – horniny. Čiastk. záver. spr. Manuskript – archív GS SR, Bratislava.
- Pettijohn, F. J., Potter, P. J. a Siever, R., 1972: Sand and sandstones. Berlin – Heidelberg – New York, Springer-Verlag, 1–618.
- Polanski, A. a Smulikowski, K., 1978: Geochémia. Bratislava, SPN, 607 s.
- Taylor, S. R., 1964: Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. Geochim. cosmochim. Acta (London-Oxford-New York-Paris), 28, 1273–1285.

The average Ti values in basalts and basaltoid andesites and porphyries in Slovakia are lower than published figures (Tab. 4) probably as a result of the higher average silica contents of the former (and hence also their more acid character). The slightly lower average titanium content in Slovakia's claystones may be due to the abundant carbonate admixture in these rocks.

V

The lowest average vanadium values occur in dolomites (close to the 5 mg.kg⁻¹ detection limit), in the other carbonates the contents range between 8.3 and 11.8 mg.kg⁻¹. The concentration of vanadium in greisenized Gemic granites is anomalously low (on average 9.6 mg.kg⁻¹). In the other Slovakia's rocks, the average vanadium contents range from 13.8 mg.kg⁻¹ in rhyolites to 235.4 mg.kg⁻¹ in intermediate and basic metavolcanics. Vanadium in Slovakia's rocks displays a strong tendency to accumulate in intermediate, but mainly basic rocks at the expense of acid ones. Claystones are much richer in this element than sandstones.

The vanadium contents in Slovakia's granitoids are somewhat lower than published data (Tab. 4). In contrast, the more-than-twice-as-high vanadium content in Slovakia's sandstones may result from the basic character of their source rocks.

Y

The average yttrium concentrations in Slovakia's rocks vary from 1.4 mg.kg⁻¹ in dolomites to 28.7 mg.kg⁻¹ in metapelites. The element does not display a clear tendency to concentrate in any rock type. Intermediate and basic Neogene volcanics are richer in Y than acid ones. As for Paleozoic metavolcanics, the case is different but differences in Y values are fairly small. The difference in the Y contents between Slovakia's claystones (richer in Y) and sandstones is relatively small, too.

The lower-than-published yttrium values in Slovakia's granitoids and rhyolites are caused by the genesis of these rocks. The increased carbonate content in Slovakia's claystones is presumably responsible for their deficiency in yttrium.

Zn

The lowest average concentrations of zinc have been noted in magnesites (2.7 mg.kg⁻¹), the highest-zinc carbonates being Mesozoic limestones (17.1 mg.kg⁻¹). Hydrothermal alterations are responsible for an anomalously low Zn content in Gemic granites (22.2 mg.kg⁻¹). In the other rock types, the average zinc values vary from 32.7 mg.kg⁻¹ in rhyolites to 108.8 mg.kg⁻¹ in intermediate and basic metavolcanics. Zinc concentrations tend to rise from acid to intermediate to basic igneous rocks. As for sediments, claystones in Slovakia are richer in zinc than sandstones.

The higher-than-published content of clay in Slovakia's metapsammites (Tab. 4) is the cause of their slightly higher zinc concentrations. In comparison with published figures, Slovakia's claystones average less zinc, but the values in Slovakia's sandstones are twice as high. This can be explained by the more basic source rocks of the sandstones and claystones. Mafic ferromagnesian minerals in the claystones were altered and consequently depleted in zinc.

Zr

Like the majority of the elements discussed above, zirconium displays the lowest average contents in carbonates (5.2 mg.kg⁻¹ in dolomites and 12.1 mg.kg⁻¹ in limestones). In the other studied rocks, the average Zr concentrations vary from 50.2 mg.kg⁻¹ in greisenized Gemic granites to 175.6 mg.kg⁻¹ in metapelites. This element has no clear tendency to accumulate in any rock type, but still alkaline and intermediate to basic rocks are somewhat enriched. The Zr values in Slovakia's claystones and sandstones are very similar.

Like the contents of yttrium, the lower-than-published Zr values in Slovakia's granitoids and rhyolites (Tab. 4) result from the genesis of these rocks. The increased percentage of a carbonate admixture in Slovakia's claystones (on average 16 % CaCO₃) is probably responsible for lower zirconium contents.

Taylor, S. R. a McLennan, S. M., 1985: The Continental Crust: Its Composition and Evolution. Blackwell Scientific Publications.

Turekian, K. K. a Wedepohl, K. H., 1961: Distribution of the elements in some major units of the earths crust. Bull. Geol. Soc. Amer. (New York), 72, 175–192.

Ure, A. M. a Berrow, M. L., 1982: The Elemental Constituents of Soils. Environmental Chemistry, London. Royal Society of Chemistry, 94 – 204.

Wedepohl, K. H., 1969–1978: Handbook of Geochemistry. Berlin – Heidelberg – New York, Springer-Verlag.

White, A. J. R. a Chappell, B. W., 1983: Granitoid types and their distribution in the Lachlan Fold Belt, southeastern Australia. From – Roddick, J. A. (ed): Circum-Pacific plutonic terranes. Geol. Soc. Amer. Mem. (New York), 159, 21–34.

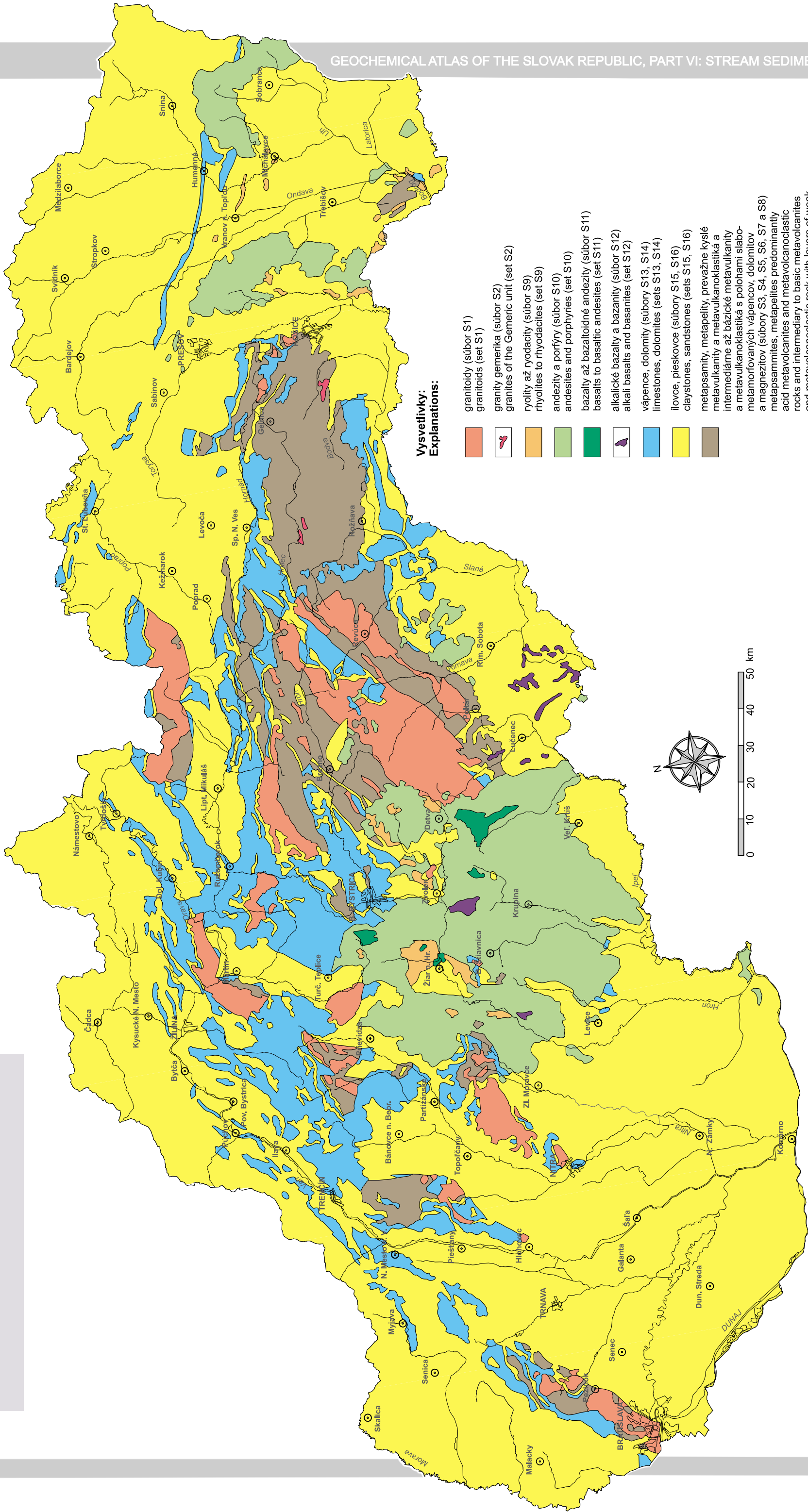
MAPA LITOLOGICKÝCH TYPOV HORNÍN

MAP OF LITHOLOGICAL ROCK TYPES

Zostavil:

K. MARSINA (1999)

Compiled by:



Obr. 6
Fig. 6

7. METALOGENÉZA ÚZEMIA

Rudné ložiská a mineralizované zóny predstavujú prirodzený kontrastný zdroj ťažkých kovov a iných toxických prvkov. Uvoľňovanie týchto prvkov do obehu podzemných a povrchových vôd závisí najmä od minerálneho zloženia rúd a mineralizovaných hornín, ich agregátneho stavu, pufrácie schopnosti okolitých hornín, klimatických pomerov a hydrogeologických podmienok. S ohľadom na skutočnosť, že ťažké kovy a iné toxické prvky sú primárne viazané prevažne na sulfidy a sulfosoli, ich uvoľňovanie súvisí najmä s procesmi oxidácie v dôsledku kontaktu s infiltrujúcimi zrážkovými vodami, alebo priamo so vzdušným kyslíkom. Otvárkou rudných ložísk a haldovaním mineralizovaných hornín sa ich interakcia so zrážkovými vodami a vzdušným kyslíkom rádo zvyšuje, čo sa prejavuje úmerne zvýšenou kontamináciou vôd.

Problematicku vplyvu rudných ložísk a mineralizovaných zón na životné prostredie podrobnejšie riešia geoenvironmentálne modely jednotlivých typov ložísk, ktorých spracovanie na Slovensku je v súčasnosti len v počiatkovom štádiu. Preto v ďalšom texte uvádzame len najzákladnejšie údaje, vychádzajúc z publikovaných údajov. Treba zdôrazniť, že dostupné informácie sa týkajú najmä hlavných a vedľajších ťažkých kovov rúd a mineralizovaných zón, zatiaľ čo údaje o ostatných prvkoch sú len sporadické, ale na ich prítomnosť sa dá usudzovať aj z údajov o minerálnom zložení. Uvedené údaje majú umožniť interpretáciu anomálneho obsahu prvkov vo vodách a riečnych sedimentoch s rozlíšením prirodzených a antropogénnych zdrojov.

Geologická stavba a vývoj územia Slovenska podmieňujú skutočnosť, že prejavy mineralizácie sa koncentrujú najmä v kryštaliniku tatrika a veporika, v nižšie metamorfovaných vulkanosedimentárnych komplexoch gemerika a v neovulkanitoch. Prehľad základných genetických typov mineralizácie, ložiskových typov, ich prostredia, minerálneho zloženia a zastúpenia hlavných a vedľajších prvkov udáva tab. 5. Rejuvenizácia syngenetických mineralizácií v nasledujúcom orogénnom štádiu, respektíve rejuvenizácia hercýnskych mineralizácií alpínskymi procesmi a ich prípadná podobnosť majú za následok nejednoznačné respektíve problematické zaradenie niektorých mineralizácií. Rozloženie rudných ložísk a ložiskových výskytov v členení na mineralizačné typy je znázornené na mape ložísk (obr. 7).

7. METALLOGENY OF SLOVAK TERRITORY

Ore deposits and mineralized zones are a natural pronounced source of heavy metals and other toxic elements. The release of these elements into ground and surface waters depends mainly on the mineral composition of ores and mineralized rocks, their aggregate state, buffer capacity of the surrounding rocks, climatic and hydrogeological conditions. As heavy metals and other toxic elements are bound primarily to sulphides and sulphosalts, their release is controlled largely by oxidation processes due to the contact with seeping meteoric water or directly with atmospheric oxygen. Ore mining and dumping of mineralized rocks multiplies the exposure of toxic elements to meteoric water and atmospheric oxygen, which in turn increases water contamination.

Environmental impacts of ore deposits and mineralized zones are investigated in more detail by means of geoenvironmental models of respective types of deposits whose compilation in Slovakia is just in the initial stage. For this reason, only the most fundamental published data are given in the following text. It should be noted that the available information regards mostly major and minor economic elements of ores and mineralized zones. Information on the other elements is scarce, but their presence can be inferred from the mineral composition. These data should allow to interpret anomalous elemental contents in waters and stream sediments and to distinguish their natural sources from human-related ones.

Owing to the geological structure and history of Slovak territory, mineralization is concentrated primarily in the crystalline units of the Tatricum and Veporicum, mildly metamorphosed volcanosedimentary complexes of the Gemericum and in Neogene volcanics. An overview of the major types of mineralization, types of mineral deposits, their settings, mineral composition and presence of major and minor elements are in Tab. 5. The assignation of some mineralizations is controversial because the rejuvenation of some syngenetic mineralizations in a subsequent orogeny and the rejuvenation of Hercynian mineralizations by Alpine processes gave rise to similar mineralizations. The distribution of ore deposits and occurrences by mineralization types is illustrated on a map of mineral deposits (Fig. 7).

LITERATÚRA / REFERENCES

Burian, J., Slavkay, M., Štohl, J. a Tözser, J., 1985: Metalogenéza neovulkanitov Slovenska. Alfa, Bratislava, 269 s.

Grecula, P. et al., 1995: Ložiská nerastných surovín Slovenského rudohoria. Miner. slov., Bratislava, 834 s.

Grecula, P., Lexa, J. a Tözser, J. 1997: Mineral resources of Slovakia. Geocomplex, Bratislava, 53 p.

Chovan, M. et al., 1994: Ore textures in the Western Carpathians. Slovak Academic Press, Bratislava, 219 p.

Koděra, M. et al., 1989: Topografická mineralógia Slovenska 1. Veda, Bratislava, 1-577 s.

Koděra, M. et al., 1990: Topografická mineralógia Slovenska 2, 3. Veda, Bratislava, 585-1098 s, 1105-1590 s.

Slávik, J. et al., 1967: Nerastné suroviny Slovenska. SVTL, Bratislava, 510 s.

Tréger, M. a Baláž, P., 1997: Surovinové zdroje Slovenskej republiky. Geologická služba Slovenskej republiky, Bratislava, 203 s.

Tab. 5 Prehľad rudných ložísk a výskytov Slovenska

Zostavené na základe publikácií Slávik et al. (1967), Burian et al. (1985), Koděra et al. (1989, 1990), Chovan et al. (1994), Grecula et al. (1995, 1997), Tréger a Baláž (1998).

Ložiskový typ, ložiská a výskyty	Minerály: hlavné, vedľajšie	Prvky: hlavné, vedľajšie
PREDHERCÝNSKE A RANOHERCÝNSKE ŠTÁDIUM		
Ultramafické horniny tatrika a veporika magmatické a tektonické procesy, procesy serpentinizácie		
magmatické a pneumatoliticko-hydrotermálne mineralizácie		
niklonosné ultramafické telesá <i>Pohronská Polhora, Beňuš, Filipovo, Mýto pod Ďumbierom</i>	pyrotín, chalkopyrit, pentlandit, pyrit, markazit, magnetit, ilmenit, chromit, kovelín	Fe, S, Mg, Ni, Cr, Ti, Cu
kryštalické bridlice tatrika a veporika predmetamorfné sedimentárne a vulkanické procesy		
syngenetické masívno-sulfidické mineralizácie		
pyritovo-pyrotínové ložiská a výskyty <i>Pezinok, Heľpa, Ratkovské Bystré</i>	pyrit, pyrotín, chalkopyrit, sfalerit, pentlandit	Fe, S, Cu, Zn, Ni, Co
stratiformné mineralizácie (typ čiernych bridlíc)		
stratiformné Sb-Au ložiská a výskyty <i>rejuvenizované v hercýnskom orogénnom štádiu</i>	<i>pozri ďalej</i>	<i>pozri ďalej</i>
stratiformné výskyty scheelitu <i>Klenovec, Rimavská Baňa, Čierny Balog</i>	scheelit, pyrit, pyrotín?, arzenopyrit?	W, Fe, S, As?
výskyty kovonosných bridlíc	pyrit, pyrotín?, arzenopyrit, antimonit, tetraedrit, sfalerit, galenit, chalkopyrit, scheelit, molybdenit	Fe, S, Cu, Pb, Zn, Ag, Au, Sb, As, Mo, W, V
metasomatické/diagenetické zatlačanie karbonátov s naloženým hydrotermálnym procesom (genéza problematická)		
magnezitovo-mastencové ložiská <i>Hnúšťa, Kokava nad Rimavicou</i>	magnezit, mastenec, chlorit, dolomit, pyrit, chalkopyrit, tetraedrit, arzenopyrit, kobaltín	Mg, Fe, S, Cu, Pb, Zn, Co, Ni, Sb, As, Bi
nižšie metamorfované vulkanosedimentárne komplexy gemerika predmetamorfné sedimentárne a vulkanické procesy		
syngenetické masívno-sulfidické mineralizácie		
Cu ložisko a výskyty <i>Smolník, Štós, Kotlinec</i>	pyrit, chalkopyrit, pyrotín, galenit, sfalerit, tetraedrit, bizmut, boulangerit, bournonit	Fe, S, Cu, Pb, Zn, Ag, Cd, Au, Bi, Se, In,
Pb-Zn-Cu výskyty <i>Mníšek nad Hnilcom, Bystrý Potok, Klátov, Balochova hoľa, Prakovce, Kojšov, Dobšiná-Leander, Slovinky-Lacemberská dolina, Brusník</i>	pyrit, chalkopyrit, galenit, sfalerit, arzenopyrit, tetraedrit, pyrotín, kasiterit	Fe, S, Cu, Pb, Zn, Ag, Cd, Ni, Co, Bi, As, Sn, Mo, In, Se
stratiformné mineralizácie (typ čiernych bridlíc)		
výskyty kovonosných bridlíc	pyrit, arzenopyrit, chalkopyrit, galenit, sfalerit, tetraedrit, pyrotín	Fe, S, As, Cu, Pb, Zn, Sb, Ag, Ni, Co, Au
syngenetické Fe-Mn oxidické mineralizácie		
stratiformné hematitovo-magnetitové výskyty <i>Dobšiná, Hnilec, Švedlár, Slovinky, Hýľov, Kojšovská hoľa, Košické Hámre</i>	magnetit, hematit, ± pyrit, pyrotín, chalkopyrit	Fe, Mn, V, ± S, Cu, Ni, Co, Ba
stratiformné mangánové výskyty <i>Čučma, Bystrý Potok, Betliar</i>	rodonit, rodochrozit, magnetit, pyroluzit, psilomelán, manganit, wad, limonit, chalkopyrit, arzenopyrit,	Mn, Fe, ± Cu, Pb, As, Ba

Tab.5 An overview of Slovakia's ore deposits and occurrences

(after Slávik et al. (1967), Burian et al. (1985), Koděra et al. (1989, 1990), Chovan et al. (1994), Grecula et al. (1995, 1997) and Tréger, Baláž (1998).

type of deposit, deposits and occurrences	minerals: major, minor	elements: major, minor
PRE-HERCYNIAN AND EARLY HERCYNIAN STAGES		
Ultrabasic rocks of Tatricum and Veporicum magmatic and tectonic processes, serpentinization processes		
magmatic and pneumatolitic-hydrothermal mineralizations		
nickel-bearing ultrabasic bodies <i>Pohronská Polhora, Beňuš, Filipovo, Mýto pod Ďumbierom</i>	pyrrhotite, chalcopyrite, pentlandite, pyrite, marcasite, magnetite, ilmenite, chromite, covellite	Fe, S, Mg, Ni, Cr, Ti, Cu
crystalline schists of Tatricum and Veporicum pre-metamorphic sedimentation and volcanic processes		
syngenetic massive-sulphide mineralizations		
pyrite-pyrrhotite deposits and occurrences <i>Pezinok, Heľpa, Ratkovské Bystré</i>	pyrite, pyrrhotite, chalcopyrite, sphalerite, pentlandite	Fe, S, Cu, Zn, Ni, Co
(black-shale-type) stratiform mineralizations		
stratiform Sb-Au deposits and occurrences <i>rejuvenated in Hercynian orogenic stage</i>	<i>see below</i>	<i>see below</i>
stratiform scheelite occurrences <i>Klenovec, Rimavská Baňa, Čierny Balog</i>	scheelite, pyrite, pyrrhotite?, arsenopyrite?	W, Fe, S, As?
occurrences of metalliferous shales	pyrite, pyrrhotite?, arsenopyrite, antimonite, tetrahedrite, sphalerite, galena, chalcopyrite, scheelite, molybdenite	Fe, S, Cu, Pb, Zn, Ag, Au, Sb, As, Mo, W, V
metasomatic/diagenetic carbonate replacement with a superimposed hydrothermal process (uncertain genesis)		
magnesite-talc deposits <i>Hnúšťa, Kokava nad Rimavicou</i>	magnesite, talc, chlorite, dolomite, pyrite, chalcopyrite, tetrahedrite, arsenopyrite, cobaltine	Mg, Fe, S, Cu, Pb, Zn, Co, Ni, Sb, As, Bi
weakly metamorphosed volcano-sedimentary complexes of Gemericum pre-metamorphic sedimentary and volcanic processes		
syngenetic massive-sulphide mineralizations		
Cu deposits and occurrences <i>Smolník, Štós, Kotlinec</i>	pyrite, chalcopyrite, pyrrhotite, galena, sphalerite, tetrahedrite, bismuth, boulangerite, bournonite	Fe, S, Cu, Pb, Zn, Ag, Cd, Au, Bi, Se, In,
Pb-Zn-Cu occurrences <i>Mníšek nad Hnilcom, Bystrý Potok, Klátov, Balochova hoľa, Prakovce, Kojšov, Dobšiná-Leander, Slovinky-Lacemberská dolina Valley, Brusník</i>	pyrite, chalcopyrite, galena, sphalerite, arsenopyrite, tetrahedrite, pyrrhotite, cassiterite	Fe, S, Cu, Pb, Zn, Ag, Cd, Ni, Co, Bi, As, Sn, Mo, In, Se
(black-shale-type) stratiform mineralizations		
occurrences of metalliferous shales	pyrite, arsenopyrite, chalcopyrite, galena, sphalerite, tetrahedrite, pyrrhotite	Fe, S, As, Cu, Pb, Zn, Sb, Ag, Ni, Co, Au
syngenetic Fe-Mn oxidic mineralizations		
stratiform hematite-magnetite occurrences <i>Dobšiná, Hnilec, Švedlár, Slovinky, Hýľov, Kojšovská hoľa, Košické Hámre</i>	magnetite, hematite, ± pyrite, pyrrhotite, chalcopyrite	Fe, Mn, V, ± S, Cu, Ni, Co, Ba
stratiform manganese occurrences <i>Čučma, Bystrý Potok, Betliar</i>	rhodonite, rhodochrosite, magnetite, pyrolusite, psilomelane, manganite, wad, limonite, ± chalcopyrite, arsenopyrite, galena, baryte	Mn, Fe, ± Cu, Pb, As, Ba

	galenit, baryt	
metasomatic/diagenetic zatláčanie karbonátov s naloženým hydrotermálnym procesom (<i>genéza problematická</i>)		
magnezitovo-mastencové ložiská <i>Gemerská Poloma, Vlachovo, Henclová, Mníšek nad Hnilcom</i>	magnezit, mastenec, chlorit, dolomit , pyrit, chalkopyrit, tetraedrit, bournonit	Mg , Fe, S, Cu, \pm Pb, Zn, Co, Ni, Sb, As
HERCÝNSKE OROGÉNNE ŠTÁDIUM		
metamorfované komplexy tatrika, veporika a gemerika deformácia a metamorfóza vulkanosedimentárnych komplexov		
metamorfno-hydrotermálne žilné mineralizácie		
Fe-Cu sideritové výskyty <i>početné výskyty v celom rozsahu tatrika a veporika, môžu byť aj paleoalpínske</i>	siderit, ankerit, chalkopyrit , pyrit, pyrotín, galenit, sfalerit, tetraedrit, arzenopyrit, baryt	Fe, Cu , Pb, Zn, Sb, As, Ba
metamorfno-hydrotermálne stratiformné mineralizácie		
stratiformné Sb-Au ložiská a výskyty <i>Pezinok, Pernek, Kuchyňa</i>	pyrit, arzenopyrit, antimonit, bertierit, kermezit , pyrotín, gudmundit, tetraedrit, sfalerit, galenit, chalkopyrit	Fe, S, Sb, As , Pb, Zn, Cu, Ag, Au
metamorfne mineralizácie		
výskyty magnetitových skarnov(?) <i>Kokava nad Rimavicou</i>	granát, chlorit, magnetit , tremolit, apatit, grafit, pyrit, pyrotín, chalkopyrit	Fe, Mn, Cu
výskyty grafitu <i>Kokava nad Rimavicou, Kadlub, Muránska Dlhá Lúka</i>	grafit, pyrit, pyrotín , arzenopyrit	C, Fe, S , V, As, Cu, Pb,
granitoidy a migmatity tatrika a veporika granitoidný magmatizmus typu I, I/S a S		
hydrotermálne žilné mineralizácie		
zlato-scheelitovo-arzenopyritové ložisko a výskyty <i>Jasenie, Dúbrava, Harmanec</i>	scheelit, arzenopyrit, pyrit , wolframit, zlato, Bi-Te sulfidy, chalkopyrit, galenit, sfalerit, antimonit	W, As, S, Fe , Bi, Sb, Cu, Pb, Zn, Au
Pb-Zn-Ag výskyty <i>Jasenie-Soviasko, Častá</i>	galenit, ankerit, pyrit , baryt, sfalerit, chalkopyrit, tetraedrit, jamesonit, bournonit	Pb, Fe, Sb, S , Zn, Cu, Ag, Ba
kremeňovo-antimonitovo-zlaté ložiská a výskyty <i>Pezinok, Dúbrava, Magurka, Medzibrod, Lom, Lomnistá, Dve Vody</i>	antimonit, pyrit , arzenopyrit, Pb-Sb a Pb-Sb-Bi sulfosoli, sfalerit, tetraedrit, bournonit, scheelit, zlato	Sb, Fe, S , As, Bi, Cu, Pb, Zn, Au, W
HERCÝNSKE POSTOROGÉNNE ŠTÁDIUM		
kryštalinikum tatrika a veporika orogénny kolaps, extenzia a neskoroorogénne granity typu A		
mineralizácie strižných zón <i>alternatívne možná príslušnosť k paleoalpínskemu orogénnemu štádiu</i>		
zlato-scheelitové výskyty <i>početné výskyty indikované scheelitom a zlatom v šlichoch</i>	scheelit, pyrit, arzenopyrit , zlato	W, As, Au
zlato-arzenopyritové výskyty <i>Uderiná, Chorepa, Klenovec, Hnúšťa, Ostrá, Kamenité, Bohaté</i>	pyrit, arzenopyrit , pyrotín, chalkopyrit, sfalerit, tetraedrit, jamesonit, boulangerit, bornit, galenit, sfalerit, cinabarit, Ag amalgám, zlato	Fe, S, As , Au, Ag, Hg, Sb, Pb, Zn, Cu
zlato-sulfidické výskyty <i>Rimavské Brezovo, Krokava, Ratk. Bystré</i>	pyrit, pyrotín , chalkopyrit, tetraedrit, arzenopyrit, sfalerit, zlato	Fe, S , As, Cu, Pb, Zn, Au
zlato-antimonitové výskyty <i>Ozdín, Chyžné</i>	antimonit, pyrit , arzenopyrit, chalkopyrit, sfalerit, tetraedrit, zlato	Sb, Fe, S , As, Cu, Zn, Au

metasomatic/diagenetic carbonate replacement with a superimposed hydrothermal process (<i>uncertain genesis</i>)		
magnesite-talc deposits <i>Gemerská Poloma, Vlachovo, Henclová, Mníšek nad Hnilcom</i>	magnesite, talc, chlorite, dolomite , pyrite, chalcopyrite, tetrahedrite, bournonite,	Mg , Fe, S, Cu, \pm Pb, Zn, Co, Ni, Sb, As
HERCYNIAN OROGENIC STAGE		
metamorphosed complexes of Tatricum, Veporicum and Gemicum warping and metamorphism of volcano-sedimentary complexes		
metamorphic-hydrothermal vein mineralizations		
Fe-Cu siderite occurrences <i>numerous occurrences throughout Tatricum and Veporicum, possibly also of Palealpine age</i>	siderite, ankerite, chalcopyrite , pyrite, pyrrhotite, galena, sphalerite, tetrahedrite, arsenopyrite, baryte	Fe, Cu , Pb, Zn, Sb, As, Ba
metamorphic-hydrothermal stratiform mineralizations		
stratiform Sb-Au deposits and occurrences <i>Pezinok, Pernek, Kuchyňa</i>	pyrite, arsenopyrite, antimonite, berthierite, kermesite , pyrrhotite, gudmundite, tetrahedrite, sphalerite, galena, chalcopyrite	Fe, S, Sb, As , Pb, Zn, Cu, Ag, Au
metamorphic mineralizations		
magnetite skarn occurrences (?) <i>Kokava nad Rimavicou</i>	garnet, chlorite, magnetite , tremolite, apatite, graphite, pyrite, pyrrhotite, chalcopyrite	Fe, Mn, Cu
graphite occurrences <i>Kokava nad Rimavicou, Kadlub, Muránska Dlhá Lúka</i>	graphite, pyrite, pyrrhotite , arsenopyrite	C, Fe, S , V, As, Cu, Pb,
granitoids and migmatites of Tatricum and Veporicum I, I/S and S-type granitoid magmatism		
hydrothermal vein mineralizations		
gold-scheelite-arsenopyrite deposit and occurrence <i>Jasenie, Dúbrava, Harmanec</i>	scheelite, arsenopyrite, pyrite , wolframite, gold, Bi-Te sulphides, chalcopyrite, galena, sphalerite, antimonite	W, As, S, Fe , Bi, Sb, Cu, Pb, Zn, Au
Pb-Zn-Ag occurrence <i>Jasenie - Soviasko, Častá</i>	galena, ankerite, pyrite , baryte, sphalerite, chalcopyrite, tetrahedrite, jamesonite, bournonite	Pb, Fe, Sb, S , Zn, Cu, Ag, Ba
quartz-antimonite-gold deposits and occurrences <i>Pezinok, Dúbrava, Magurka, Medzibrod, Lom, Lomnistá, Dve Vody</i>	antimonite, pyrite , arsenopyrite, Pb-Sb and Pb-Sb-Bi sulphosalts, sphalerite, tetrahedrite, bournonite, scheelite, gold	Sb, Fe, S , As, Bi, Cu, Pb, Zn, Au, W
HERCYNIAN POSTOROGENIC STAGE		
crystalline units of Tatricum and Veporicum orogenic collapse, extension and late-orogenic A-type granites		
mineralizations of shear zones <i>possibly formed in Palealpine orogenic stage</i>		
gold-scheelite occurrences <i>numerous occurrences indicated by scheelite and gold in panned concentrates</i>	scheelite, pyrite, arsenopyrite , gold	W, As, Au
gold-arsenopyrite occurrences <i>Uderiná, Chorepa, Klenovec, Hnúšťa, Ostrá, Kamenité, Bohaté</i>	pyrite, arsenopyrite , pyrrhotite, chalcopyrite, sphalerite, tetrahedrite, jamesonite, boulangerite, bornite, galena, sphalerite, cinnabar, Ag-amalgam, gold	Fe, S, As , Au, Ag, Hg, Sb, Pb, Zn, Cu
gold-sulphide occurrences <i>Rimavské Brezovo, Krokava, Ratk. Bystré</i>	pyrite, pyrrhotite , chalcopyrite, tetrahedrite, arsenopyrite, sphalerite, gold	Fe, S , As, Cu, Pb, Zn, Au
gold-antimonite occurrences <i>Ozdín, Chyžné</i>	antimonite, pyrite , arsenopyrite, chalcopyrite,	Sb, Fe, S , As, Cu, Zn, Au

komplexy mladšieho paleozoika		
permská riftogenéza, kontinentálna sedimentácia, tholeiitovo-ryolitový vulkanizmus		
sedimentárno-exhalačné(?) mineralizácie s alpínskou rejuvenizáciou		
Cu ložiská a výskyty <i>Ľubietová, Špania Dolina</i>	chalkopyrit, tetraedrit, anti-monit, galenit, pyrit, sfalerit, siderit	Cu, Sb, Pb, Zn, Ni, Ag
syngenetické/diagenetické (cirkulácia soľaniek?) mineralizácie s alpínskou rejuvenizáciou		
U-Mo-Cu ložiská a výskyty <i>Novoveská Huta, Krompachy, Košické Hámre, Kálnica</i>	siderit, Fe-dolomit, uraninit, molybdenit, chalkopyrit, pyrit, U-Ti oxidy, tennantit, galenit, sfalerit, arzenopyrit, magnetit, hematit, pyrotín, chalkozín, kovelín, bornit	Cu, Mo, U, Fe, S, Pb, Zn, As, Ti
U-Cu výskyty <i>Vikartovce, Kravany, Švábovce, Spišský Štiavnik, Nižný Chmelenec, Slivníky, Markušovská dolina, Trubačovce, Strážanský kopec, Malý Muráň</i>	chalkopyrit, pyrit, uraninit, U-Ti oxidy, tennantit, galenit, sfalerit, arzenopyrit, bornit, chalkozín	Cu, Fe, S, U, Pb, Zn, As, Ti
Cu výskyty <i>Kvetnica, Malužiná, Sološnica, Lošonec</i>	chalkopyrit, baryt, bornit, chalkozín, kovelín, pyrit, galenit, sfalerit, tennantit, arzenopyrit	Cu, Ba, S, Fe, Pb, Zn, As
SKORŠIE PALEOALPÍNSKE ŠTÁDIUM		
spodnotriasové terigénne sedimenty		
sedimentárne procesy		
sedimentárno-exhalačné mineralizácie		
hematitové ložiská a výskyty <i>Šankovce</i>	hematit, baryt, chalkopyrit, tetraedrit, antimonit, pyrit, arzenopyrit, siderit	Fe, Ba, S, Mn, Cu, Sb, As
sedimentárne mineralizácie		
hematitové ložiská a výskyty <i>Bradlo, Držkovce, Licince, Meliata, Stožky, Galmus, Folkmár</i>	hematit, turingit, pyrit, oxidy Mn ± baryt, chalkopyrit, tetraedrit	Fe, Mn, S, ± Cu, Sb
vrchnotriasové plytkomorské sedimenty		
sedimentárne procesy		
sedimentárne mineralizácie		
oolitické hematitové výskyty	hematit	Fe, Mn
jurské hlbokovodné sedimenty		
sedimentárne procesy		
sedimentárne mineralizácie		
hematitové výskyty <i>Jelšava</i>	hematit, spekularit, turingit, chamozit, pyrit, psilomelán	Fe, Mn
mangánové výskyty <i>Borinka, Lozorno, Jablonové, Zázrivá</i>	manganit, manganokalcit, pyroluzit, pyrit, rodochrozit, psilomelán, wad	Mn, Fe
PALEOALPÍNSKE OROGÉNNE ŠTÁDIUM		
ultramafické horniny gemerika		
magmatické a tektonické procesy, procesy serpentinizácie		
magmatické mineralizácie s naloženými prejavmi serpentinizácie a reziduálnej mineralizácie		
výskyty chromitov <i>Hodkovce, Bretka, Danková, Dobšiná, Jaklovce, Kobeliarovo, Ochtiná, Jelšava</i>	chromit, chromspinel, magnetit, ilmenit, pyrit, milerit, pentlandit, chalkopyrit, pyrotín	Fe, Mg, Cr, Ni, Ti, Cu, S
metasedimenty a metavulkanity veporika a gemerika		
deformácia a metamorfóza vulkanosedimentárnych komplexov		
metamorfno-hydrotermálne žilné mineralizácie		
ložiská a výskyty komplexných	siderit, baryt, pyrit, chalko-	Fe, Ba, Cu, S,

	sphalerite, tetrahedrite, gold	
Late Paleozoic complexes		
Permian riftogenesis, continental sedimentation, tholeiite-rhyolite volcanism		
Alpine-rejuvenated sedimentary-exhalation (?) mineralizations		
Cu deposits and occurrences <i>Ľubietová, Špania Dolina</i>	chalcoppyrite, tetrahedrite, antimonite, galena, pyrite, sphalerite, siderite	Cu, Sb, Pb, Zn, Ni, Ag
Alpine-rejuvenated syngenetic/diagenetic (brine circulation ?) mineralizations		
U-Mo-Cu deposits and occurrences <i>Novoveská Huta, Krompachy, Košické Hámre, Kálnica</i>	siderite, Fe-dolomite, urani-nite, molybdenite, chalcoppy-rite, pyrite, U-Ti oxides, tennantite, galena, sphalerite, arsenopyrite, magnetite, hematite, pyrrhotite, chalcosite, covellite, bornite	Cu, Mo, U, Fe, S, Pb, Zn, As, Ti
U - Cu occurrences <i>Vikartovce, Kravany, Švábovce, Spišský Štiavnik, Nižný Chmelenec, Slivníky, Markušovská dolina, Trubačovce, Strážanský kopec hill, Malý Muráň</i>	chalcoppyrite, pyrite, uraninite, U-Ti oxides, tennantite, galena, sphalerite, arsenopyrite, bornite, chalcosite	Cu, Fe, S, U, Pb, Zn, As, Ti
Cu occurrences <i>Kvetnica, Malužiná, Sološnica, Lošonec</i>	chalcoppyrite, baryte, bornite, chalcosite, covellite, pyrite, galena, sphalerite, tennantite, arsenopyrite	Cu, Ba, S, Fe, Pb, Zn, As
EARLY PALEOALPINE STAGE		
Early Triassic terrigenous sediments		
sedimentary processes		
sedimentary-exhalation mineralizations		
hematite deposits and occurrences <i>Šankovce</i>	hematite, baryte, chalcoppyrite, tetrahedrite, antimonite, pyrite, arsenopyrite, siderite	Fe, Ba, S, Mn, Cu, Sb, As
sedimentary mineralizations		
hematite deposits and occurrences <i>Bradlo, Držkovce, Licince, Meliata, Stožky, Galmus, Folkmár</i>	hematite, thuringite, pyrite, Mn oxides ± baryte, chalcoppyrite, tetrahedrite,	Fe, Mn, S, ± Cu, Sb
Late Triassic shallow-marine sediments		
sedimentary processes		
sedimentary mineralizations		
oolitic hematite occurrences	hematite	Fe, Mn
Jurassic bathyal sediments		
sedimentary processes		
sedimentary mineralizations		
hematite occurrences <i>Jelšava</i>	hematite, specularite, thuringite, chamosite, pyrite, psilomelane	Fe, Mn
manganese occurrences <i>Borinka, Lozorno, Jablonové, Zázrivá</i>	manganite, manganocalcite, pyrolusite, pyrite, rhodochrosite, psilomelane, wad	Mn, Fe
PALEOALPINE OROGENIC STAGE		
ultramafic rocks of Gemericum		
magmatic and tectonic processes, serpentinization processes		
magmatic mineralizations with superimposed manifestations of serpentinization and residual mineralizations		
chromite occurrences <i>Hodkovce, Bretka, Danková, Dobšiná, Jaklovce, Kobeliarovo, Ochtiná, Jelšava</i>	chromite, chromspinel, magnetite, ilmenite, pyrite, millerite, pentlandite, chalcoppyrite, pyrrhotite	Fe, Mg, Cr, Ni, Ti, Cu, S
metasediments and metavolcanite of Veporicum and Gemericum		

sideritovo-sulfidických rúd <i>Novoveská Huta, Hanisková, Mlynky, Grétla, Bindt, Rudňany, Poráč, Matejovce, Žakarovce, Rejdová, Vyšná Slaná, Dobšiná, Vlachovo, Hnilec, Nálepko, Henclová, Švedlár, Mníšek nad Hnilcom, Slovinky, Gelnica, Prakovce, Košické Hámre, Košická Belá, Rožňava, Rákoš, Drnava, Uhorná, Jedľovec, Humel, Štós, Medzev, Poproč, Brdárka, Ochtiná, Jelšava, Sirk, Držkovce, Brusník a iné</i>	pyrit, tetraedrit , ankerit, dolomit, specularit, hematit, Ni-Co sulfoarzenidy, pyrotín, arzenopyrit, tennantit, cinabarit, galenit, sfalerit, Cu-Pb-Sb-Bi sulfosoli, bizmutín, bizmut	Mn, Bi, Sb, As, Pb, Zn, Ag, Hg, Ni, Co
výskyty polymetalických rúd <i>Hnúšťa-Ostrá, Tarčová, Jelšava</i>	galenit, sfalerit , siderit, pyrit, arzenopyrit, chalkopyrit	Pb, Zn, S , Fe, Cu, As
výskyty Cu-Ni-Co rúd <i>Dobšiná, Rudňany, Gelnica, Prakovce, Uhorná, Požňava, Hnúšťa-Cerberus, Turčok</i>	siderit, pyrit, chalkopyrit, tetraedrit, Ni-Co minerály , ankerit, dolomit, baryt, pyrotín, arzenopyrit, tennantit, galenit, sfalerit, Cu-Pb-Sb-Bi sulfosoli, bizmutín, bizmut	Fe, Cu, Ni, Co, S , Ba, Mn, Bi, Sb, As, Pb, Zn, Ag
antimonitovo-zlaté ložiská a výskyty <i>Betliar, Čučma, Bystrý Potok, Stará Voda, Spišská Baňa, Helcmanovce, Poproč, Zlatá Idka</i>	antimonit , pyrit, pyrotín, arzenopyrit, tetraedrit, chalkopyrit, chalkostibit, sfalerit, galenit, bertierit, bournonit, bournonit, jamesonit, zlato, bizmut	Sb, S , Pb, Zn, Ag, Cu, As, Bi, Au
metamorfno-hydrotermálne metasomatické mineralizácie		
sideritovo-ankeritové ložiská a výskyty <i>Nižná Slaná, Kobeliarovo, Železník, Rákoš, Hrádok, Dobšiná a iné</i>	siderit, ankerit , pyrit, pyrotín, arzenopyrit, gersdorfit, chalkopyrit, tetraedrit, sfalerit, bournonit, jamesonit, bournonit, pentlandit, milerit, cinabarit, baryt	Fe , Mn, Cu, Sb, As, Pb, Zn, ± Ni, Co, Hg
magnezitové ložiská a výskyty <i>Podrečany, Ružiná, Cinobaňa, Dúbrava, Burda, Sirk, Lubeník, Ochtiná, Ratkovská Suchá, Ploské, Košice a iné výskyty</i>	magnezit, dolomit, ankerit, pyrit , chalkopyrit, teraedrit, galenit, sfalerit	Mg, Fe , Mn, S, Cu, Pb, Zn, Sb
výskyty polymetalických rúd <i>Hnúšťa</i>	galenit, sfalerit , siderit, pyrit, arzenopyrit, chalkopyit	Pb, Zn, Ag, S , Sb, Cu
granity gemerika granitový magmatizmus typu S		
greizenovo-hydrotermálna prežilkovo-impregnačná mineralizácia		
Sn-W-Mo výskyty <i>Hnilec-Súľová, Delava, Majzlová, Podsúľová, Čučma, Dlhá dolina</i>	muskovit, turmalín, topás, rutil, arzenopyrit, kasiterit , fluorit, apatit, stanín, löllingit, pyrit, pyrotín, volframit, bizmut, bizmutín, ferberit, scheelit, molybdenit, chalkopyrit, galenit, sfalerit, uraninit, Ta-Nb minerály	Sn, B , W, Mo, S, F, As, Bi, Nb, Ta, U, Li, Rb, Cs,
granity veporika granitový magmatizmus typu I		
porfýrová(?) prežilkovo-impregnačná mineralizácia		
W-Mo ložisko <i>Rochovce</i>	molybdenit, scheelit , pyrit, pyrotín, chalkopyrit, sfalerit, galenit, arzenopyrit, bizmutín, bizmut, antimonit, Sb-As sulfospli, pyrargyrit, silver, tetraedrit, fluorit	Mo, W , S, Fe, Cu, Pb, Zn, Ag, Bi, Sb, As, F
výskyty polymetalickej mineralizácie <i>Slavošovce, Jelšava-Delková</i>	galenit, sfaleirit, pyrit , arzenopyrit, chalkopyrit,	Pb, Zn, S , Fe, Cu, Sb, As,

warping and metamorphism of volcano-sedimentary complexes		
metamorphic-hydrothermal vein mineralizations		
deposits and occurrences of complex siderite-sulphide ores <i>Novoveská Huta, Hanisková, Mlynky, Grétla, Bindt, Rudňany, Poráč, Matejovce, Žakarovce, Rejdová, Vyšná Slaná, Dobšiná, Vlachovo, Hnilec, Nálepko, Henclová, Švedlár, Mníšek nad Hnilcom, Slovinky, Gelnica, Prakovce, Košické Hámre, Košická Belá, Rožňava, Rákoš, Drnava, Uhorná, Jedľovec, Humel, Štós, Medzev, Poproč, Brdárka, Ochtiná, Jelšava, Sirk, Držkovce, Brusník and others</i>	siderite, baryte, pyrite, chalcopyrite, tetraedrite , ankerite, dolomite, specularite, hematite, Ni-Co sulphoarsenides, pyrrhotite, arsenopyrite, tennantite, cinnabar, galena, sphalerite, Cu-Pb-Sb-Bi sulphosalts, bismuthite, bismuth,	Fe, Ba, Cu, S , Mn, Bi, Sb, As, Pb, Zn, Ag, Hg, Ni, Co
base-metal occurrences <i>Hnúšťa - Ostrá, Tarčová, Jelšava</i>	galena, sphalerite , siderite, pyrite, arsenopyrite, chalcopyrite	Pb, Zn, S , Fe, Cu, As
Cu-Ni-Co occurrences <i>Dobšiná, Rudňany, Gelnica, Prakovce, Uhorná, Rožňava, Hnúšťa-Cerberus, Turčok</i>	siderite, pyrite, chalcopyrite, tetraedrite, Ni-Co minerals , ankerite, dolomite, baryte, pyrrhotite, arsenopyrite, tenna-ntite, galena, sphalerite, Cu-Pb-Sb-Bi sulphosalts, bismuthite, bismuth,	Fe, Cu, Ni, Co, S , Ba, Mn, Bi, Sb, As, Pb, Zn, Ag
antimonite-gold deposits and occurrences <i>Betliar, Čučma, Bystrý potok, Stará Voda, Spišská Baňa, Helcmanovce, Poproč, Zlatá Idka</i>	antimonite , pyrite, pyrrhotite, arsenopyrite, tetraedrite, chalcopyrite, chalcostibnite, sphalerite, galena, berthierite, bournonite, bournonite, jamesonite, gold, bismuth	Sb, S , Pb, Zn, Ag, Cu, As, Bi, Au
metamorphic-hydrothermal metasomatic mineralizations		
siderite-ankerite deposits and occurrences <i>Nižná Slaná, Kobeliarovo, Železník, Rákoš, Hrádok, Dobšiná, etc.</i>	siderite, ankerite , pyrite, pyrrhotite, arsenopyrite, gersdorffite, chalcopyrite, tetraedrite, sphalerite, bournonite, jamesonite, bournonite, pentlandite, milerite, cinnabar, baryte	Fe , Mn, Cu, Sb, As, Pb, Zn, ± Ni, Co, Hg
magnesite deposits and occurrences <i>Podrečany, Ružiná, Cinobaňa, Dúbrava, Burda, Sirk, Lubeník, Ochtiná, Ratkovská Suchá, Ploské, Košice and other occurrences</i>	magnesite, dolomite, ankerite, pyrite , chalcopyrite, tetraedrite, galena, sphalerite	Mg, Fe , Mn, S, Cu, Pb, Zn, Sb
base-metal occurrences <i>Hnúšťa</i>	galena, sphalerite , siderite, pyrite, arsenopyrite, chalcopyrit	Pb, Zn, Ag, S , Sb, Cu
Gemic granites S-type granite magmatism		
greisen-hydrothermal stockwork- impregnation mineralization		
Sn-W-Mo occurrences <i>Hnilec-Súľová, Delava, Majzlová, Podsúľová, Čučma, Dlhá dolina</i>	muscovite, tourmaline, topaz, rutile, arsenopyrite, cassiterite , fluoritee, apatite, stannite, löllingite, pyrite, pyrrhotite, wolframite, bismuth, bismuthite, ferberite, scheelite, molybdenite, chalcopyrite, galena, sphalerite, uraninite, Ta-Nb minerals	Sn, B , W, Mo, S, F, As, Bi, Nb, Ta, U, Li, Rb, Cs,
Veporic granites I-type granite		
porphyry (?) stockwork-impregnation mineralization		
W-Mo deposit <i>Rochovce</i>	molybdenite, scheelite . Pyrite, pyrrhotite, chalcopyrite, sphalerite, galena, arsenopyrite, bismuthite, bismuth, antimo-nite, Sb-As	Mo, W , S, Fe, Cu, Pb, Zn, Ag, Bi, Sb, As, F

	tetraedrit	
výskyty kýzovej mineralizácie <i>Chyžné, Slavošovce, Čierna Lehota</i>	pyrit, pyrotín , chalkopyrit, tetraedrit, arsenopyrit, sfalerit, galenit	Fe, S , As, Cu, Pb, Zn
kryštalínium tatrika a veporika orogénny kolaps a extenzia		
mineralizácie strižných zón		
zlato-scheelitové výskyty	scheelit, pyrit, arsenopyrit	W, Fe, As, Au
výskyty polymetalických rúd	chalkopyrit, tertaedrit, galenit, sfalerit ± Ni-Co minerály	Cu, Pb, Zn, Sb ± Ni, Co
Hg ložiská a výskyty <i>Rákoš</i>	cinabarit , ortuť, pyrit, chalkopyrit, tetraedrit, siderit, ankerit, baryt	Hg , Cu, Ba, Sb
mladopaleozoické komplexy orogénny kolaps a extenzia		
žilné typy mineralizácií vzniknuté remobilizáciou stratiformných mineralizácií v extenznom režime		
U-Mo-Cu ložiská a výskyty <i>pozri hercýnske postorogénne štádium</i>	pozri vyššie	pozri vyššie
Cu ložiská a výskyty <i>pozri hercýnske postorogénne štádium</i>	pozri vyššie	pozri vyššie
vápence a dolomity vyšších príkrovov vrchnokriedové a paleocénne zvetrávanie		
reziduálne mineralizácie		
výskyty bauxitu <i>Markušovce, Mojtín, Drienovec, Moldava nad Bodvou</i>	alofán, böhmít, diaspor, gibbsit, goethit, limonit, rutil	Al, Fe , Mn, Ga
PALEOALPÍNSKE POSTOROGÉNNE / SKORŠIE NEOALPÍNSKE ŠTÁDIUM		
vnútrokarpatský flyš sedimentárne procesy		
sedimentárne mineralizácie		
mangánové ložiská a výskyty <i>Kišovce-Švábovce, Michalová</i>	pyroluzit, manganokalcit, rodochrozit , pyrit, markazit	Mn, Fe , S, V
flyš vonkajších Karpát sedimentárne procesy		
sedimentárne mineralizácie		
výskyty zlata <i>len šlichové anomálie</i>	zlato, markazit, antimonit?, cinabarit?	Au, Fe, Sb, Hg
výskyty kovonosných čiernych bridlíc <i>len geochemické anomálie – krosnianske súvrstvie</i>		Cu, Pb, Zn, Mo, V, Sb
NEOALPÍNSKE OROGÉNNE ŠTÁDIUM		
flyš vonkajších Karpát mobilizácia fluíd pri formovaní akrečnej prizmy		
vtrúsené a metasomatické mineralizácie cirkulujúcich solí		
výskyty zlata a rumelky	markazit , pyrit, cinabarit, antimonit, zlato ± galenit, sfalerit	Fe , Sb, Hg, Au ± Pb, Zn
neovulkanity andezitový a ryolitový vulkanizmus s vývojom subvulkanických intruzívnych komplexov a vulkanotektonických či hrastovo-prepadlinových štruktúr		
mineralizácie podmienené intrúziami		
ložiská a výskyty magnetitových skarnov <i>Vyhne, Hodruša, Tisovec</i>	magnetit, granát, diopsid, epidot , hematit, pyrit, sfalerit,	Fe , Pb, Zn, Cu, V, W,

	sulfosalts, pyrrargyrite, silver, tetrahedrite, fluorite	
occurrences of base-metal mineralizations <i>Slavošovce, Jelšava-Delková</i>	galena, sphalerite, pyrite , arsenopyrite, chalcopyrite, tetrahedrite	Pb, Zn, S , Fe, Cu, Sb, As,
occurrences of sulphide mineralizations <i>chyžné, Slavošovce, Čierna Lehota</i>	pyrite, pyrrhotite , chalcopyrite, tetrahedrite, arsenopyrite, sphalerite, galena	Fe, S , As, Cu, Pb, Zn
crystalline units of Tatricum and Veporicum orogenic collapse and extension		
mineralizations of shear zones		
gold-scheelite occurrences	scheelite, pyrite, arsenopyrite	W, Fe, As, Au
occurrences of base metal ores	chalcopyrite, tetrahedrite, galena, sphalerite ± Ni-Co minerals	Cu, Pb, Zn, Sb ± Ni, Co
Hg deposits and occurrences <i>Rákoš</i>	cinnabar , mercury, pyrite, chalcopyrite, tetrahedrite, siderite, ankerite, baryte	Hg , Cu, Ba, Sb
Late Paleozoic complexes orogenic collapse and extension		
vein-type mineralizations formed by remobilization of stratiform mineralizations in extension regime		
U-Mo-Cu deposits and occurrences <i>see Hercynian postorogenic stage</i>	see above	see above
Cu deposits and occurrences <i>see Hercynian postorogenic stage</i>	see above	see above
limestones and dolomites of higher nappes Late Cretaceous and Paleocene weathering		
residual mineralizations		
bauxite occurrences <i>Markušovce, Mojtín, Drienovec, Moldava nad Bodvou</i>	allophane, böhmite, diaspor, gibbsite, goethite, limonite, rutile	Al, Fe , Mn, Ga
PALEOALPINE POSTOROGENIC / EARLY NEOALPINE STAGE		
Inner Carpathian flysch sedimentary processes		
sedimentary mineralizations		
manganese deposits and occurrences <i>Kišovce-Švábovce, Michalová</i>	pyrolusite, manganocalcite, rhodochrosite , pyrite, marcasite	Mn, Fe , S, V
Outer Carpathian flysch sedimentary processes		
sedimentary mineralizations		
gold occurrences <i>only anomalies in panned concentrates</i>	gold, marcasite, antimonite?, cinnabar?	Au, Fe, Sb, Hg
occurrences of metalliferous black shales <i>only geochemical anomalies – Krosno Formation</i>		Cu, Pb, Zn, Mo, V, Sb
NEOALPINE OROGENIC STAGE		
Outer Carpathian flysch fluid mobilization during formation of accretion prism		
disseminated and metasomatic mineralizations of percolating brines		
gold and cinnabar occurrences	marcasite , pyrite, cinnabar, antimonite, gold ± galena, sphalerite	Fe , Sb, Hg, Au ± Pb, Zn
Neovolcanics (Neogene volcanics) andesite and rhyolite volcanism with subvolcanic intrusive complexes and volcano-tectonic or horst-trench structures		

	galenit, chalkopyrit, scheelit	
porfýrovo-skarnové Cu ± Au a Mo ložiská a výskyty <i>Zlatno, Šementlov, Medené, Handerlová, Kozí potok, Sklené Teplice, Pukanec</i>	pyrit, pyrotín, chalkopyrit, magnetit, granát, diopsid, serpentinit, hematit, chalkozín, bornit, galenit, sfalerit, tennantit, molybdenit, zltait, valeriit, arzenopyrit, zlato	Cu, Fe, S, Mo, Pb, Zn, Sn, Au, ±As
prežilkovo-impregnačné polymetalické ložiská a výskyty <i>Pukanec, Hodruša, Zlatá Baňa, Brehov, Morské oko</i>	galenit, sfalerit, chalkopyrit, pyrit, tetraedrit, tennantit, antimonit	Pb, Zn, Cu, Fe, S, Ag, Cd?, Sb
vyššietermálne Au ložisko <i>Hodruša – Baňa Rozália</i>	pyrit, galenit, sfalerit, chalkopyrit, rodochrozit, zlato, elektrum, tetraedrit, polybazit, hessit	Fe, Pb, Zn, Cu, S, Mn, Au, Ag, Sb, As
vysokosulfidačné epitermálne mineralizácie		
Au ložiská a výskyty <i>Klokoč-Podpolom, Kalinka-Banisko, Šobov?</i>	pyrit, alunit, pyrofylit, luzonit, pyrotín, markazit, molybdenit, enargit, galenit	Fe, S, Au, As, Bi, Cu, Mo, Sn
nízkosulfidačné epitermálne mineralizácie v prostredí vulkanitov		
polymetalické ložiská a výskyty <i>Banská Štiavnica</i>	galenit, sfalerit, chalkopyrit, pyrit, tetraedrit, tennantit, akantit, Ag sulfosoli, elektrum, scheelit, Ag-Sb-Pb-Bi sulfosoli, hematit, baryt, rodonit, rodochrozit	Pb, Zn, Cu, Fe, S, Mn, Bi, Sb, As, Cd, Ag, Au, Ba, W
Ag polymetalické ložiská a výskyty <i>Hodruša, Pukanec</i>	Ag sulfosoli, galenit, sfalerit, chalkopyrit, pyrit, markazit, teraedrit, enargit, akantit, elektrum, baryt, rodonit, rodochrozit	Ag, Pb, Zn, Cu, Fe, S, Mn, Sb, As, Au, Ba
drahokovové ložiská a výskyty <i>Kremnica, Nová Baňa, Pukanec, Banská Belá, Zlatá Baňa, Kopanice, Vyhne, Banky, Zlatá Baňa</i>	pyrit, markazit, antimonit, elektrum, argentit, akantit, Ag sulfosoli, tetraedrit, tennantit, galenit, sfalerit, chalkopyrit, adulár, baryt	Ag, Fe, S, Pb, Zn, Cu, Mn, Au, Sb, As, Ba, Hg
Sb-Au výskyty <i>Kremnica, Zlatá Baňa, Byšta</i>	pyrit, markazit, antimonit, elektrum, Ag sulfosoli, tetraedrit, boulangerit, jamesonit, arzenopyrit, cinabarit	Sb, Fe, S, Ag, Au, As, Hg
Hg výskyty <i>Horná Ves, Dubník, Morské oko</i>	markazit, pyrit, cinabarit, antimonit, realgár, auripigment, kaolinit, opál	Fe, Hg, S, Sb, As,
epitermálne/teletermálne mineralizácie v prostredí sedimentov		
výskyty polymetalickej mineralizácie <i>Píla, Poníky</i>	galenit, pyrit, dolomit, tennantit, sfalerit, chalkopyrit, tetraedrit, markazit, Ag sulfosoli	Pb, S, Cu, Zn, Ag, Sb, As
Hg ložiská a výskyty <i>Malachov, Merník, Ladomírov</i>	cinabarit, pyrit, markazit, auripigment, realgár, organické minerály, opál, chalcedón, kalcit	Hg, S, Sb, As
Au výskyty (carlinského typu?) <i>Remata, Sokolec, Bukovec, Vyhne</i>	pyrit, markazit, zlato, antimonit, cinabarit	Sb, As, Hg, Au, TI

NEOALPÍNSKE POSTOROGÉNNE ŠTÁDIUM		
kvartérne sedimenty erózia a fluvialny transport		
reziduálne a rozsypové akumulácie		
výskyty zlata <i>Dunajské náplavy, Zlatníky, Magurka, Kokava</i>	zlato, magnetit, ilmenit, apatit, zirkón, xenotím, ortit, granát	

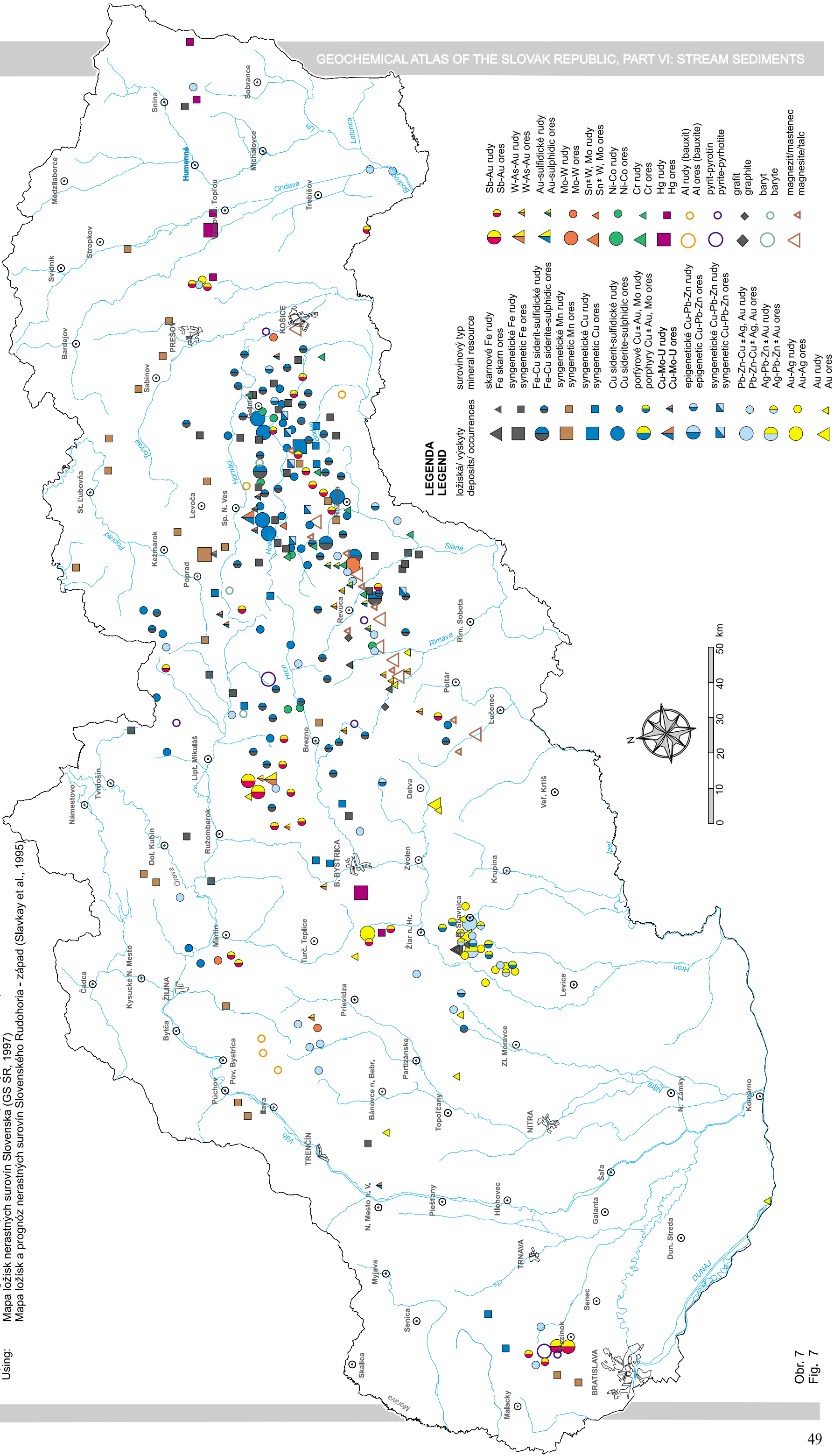
intrusion-controlled mineralizations		
deposits and occurrences of magnetite skarns <i>Vyhne, Hodruša, Tisovec</i>	magnetite, garnet, diopside, epidote, hematite, pyrite, sphalerite, galena, chalkopyrite, scheelite	Fe Pb, Zn, Cu, V, W,
porphyry-skarn Cu ± Au, Mo deposits and occurrences <i>Zlatno, Šementlov, Medené, Handerlová, Kozí potok brook, Sklené Teplice, Pukanec,</i>	pyrite, pyrrhotite, chalkopyrite, magnetite, garnet, diopside, serpentinite, hematite, chalcosine, bornite, galena, sphalerite, tennantite, molybdenite, altaite, valeriite, arsenopyrite, gold	Cu, Fe, S, Mo, Pb, Zn, Sn, Au, ±As
stockwork-impregnation base-metal deposits and occurrences <i>Pukanec, Hodruša, Zlatá Baňa, Brehov, Morské Oko</i>	galena, sphalerite, chalkopyrite, pyrite, tetraedrite, tennantite, antimonite	Pb, Zn, Cu, Fe, S, Ag, Cd?, Sb
higher-temperature Au deposit <i>Hodruša - Rozália baňa</i>	pyrite, galena, sphalerite, chalkopyrite, rhodochrosite, gold, electrum, tetraedrite, polybasite, hessite	Fe, Pb, Zn, Cu, S, Mn, Au, Ag, Sb, As
high-sulphide epithermal mineralizations		
Au deposits and occurrences <i>Klokoč-Podpolom, Kalinka-Banisko, Šobov?</i>	pyrite, alunite, pyrophyllite, luzonite, pyrrhotite, marcasite, molybdenite, enargite, galena	Fe, S, Au, As, Bi, Cu, Mo, Sn
low-sulphide epithermal mineralizations hosted by volcanics		
base-metal deposits and occurrences <i>Banská Štiavnica</i>	galena, sphalerite, chalkopyrite, pyrite, tetraedrite, tennantite, akantite, Ag-sulphosalts, electrum, scheelite, Ag-Sb-Pb-Bi sulphosalts, hematite, baryte, rhodonite, rhodochrosite	Pb, Zn, Cu, Fe, S, Mn, Bi, Sb, As, Cd, Ag, Au, Ba, W
Ag-base-metal deposits and occurrences <i>Hodruša, Pukanec</i>	Ag-sulphosalts, galena, sphalerite, chalkopyrite, pyrite, marcasite, tetraedrite, enargite, acanthite, electrum, baryte, rhodonite, rhodochrosite	Ag, Pb, Zn, Cu, Fe, S, Mn, Sb, As, Au, Ba
precious-metal deposits and occurrences <i>Kremnica, Nová Baňa, Pukanec, Banská Belá, Zlatá Baňa, Kopanice, Vyhne, Banky, Zlatá Baňa</i>	pyrite, marcasite, antimonite, electrum, argentite, acanthite, Ag sulphosalts, tetraedrite, tennantite, galena, sphalerite, chalkopyrite, adularia, baryte	Ag, Fe, S, Pb, Zn, Cu, Mn, Au, Sb, As, Ba, Hg
Sb-Au occurrences <i>Kremnica, Zlatá Baňa, Byšta</i>	pyrite, marcasite, antimonite, electrum, Ag sulphosalts, tetraedrite, boulangerite, jamesonite, arsenopyrite, cinnabar	Sb, Fe, S, Ag, Au, As, Hg
Hg occurrences <i>Honá Ves, Dubník, Morské Oko</i>	marcasite, pyrite, cinnabar, antimonite, realgar, auripigment, kaolinite, opal	Fe, Hg, S, Sb, As,
sediment-hosted epithermal/telethermal mineralizations		
occurrences of base-metal mineralizations <i>Píla, Poníky</i>	galena, pyrite, dolomite, tennantite, sphalerite, chalkopyrite, tetraedrite, marcasite, Ag sulphosalts,	Pb, S, Cu, Zn, Ag, Sb, As
Hg deposits and occurrences <i>Malachov, Merník, Ladomírov</i>	cinnabar, pyrite, marcasite, auripigment, realgar, organic minerals, opal, chalcedony, calcite	Hg, S, Sb, As
(Carlin-type ?) Au occurrences <i>Remata, Sokolec, Bukovec, Vyhne</i>	pyrite, marcasite, gold, antimonite, cinnabar	Sb, As, Hg, Au, TI

NEOALPINE POSTOROGENIC STAGE		
Quaternary sediments erosion and fluvial transport		
residual and placer accumulations		
gold occurrence <i>Danube sediments, Zlatníky, Magurka, Kokava</i>	gold, magnetite, ilmenite, apatite, zircon, xenotime, orthite, garnet	

MAPA RUDNÝCH LOŽÍŠK A VÝSKYTŮV
MAP OF ORE DEPOSITS AND OCCURRENCES

Zostavil: J. Lexa (1999)
Compiled by:

S použitím: Metalogenetická mapa ČSSR 1 : 500 000 (Ilavský a Satran, 1981)
Using: Mapa ložisk nerastných surovín Slovenska (GS SR, 1997)
Mapa ložisk a prognóz nerastných surovín Slovenského Rudohoria - západ (Slavkay et al., 1995)



Obr. 7
Fig. 7

8. GEOFAKTORY A ZDRAVIE

Geografické faktory rozšírenia niektorých chorôb sú známe prakticky odvtedy, odkedy existuje medicína ako veda. Číňania už v 4. storočí nášho letopočtu poznali vplyv environmentálnych faktorov na ľudské zdravie, najmä v súvislosti s endemickým výskytom strumy. Napriek tomu, že lekárskej vede bolo už dávno známe, že chorobnosť na niektoré choroby je v jednotlivých oblastiach sveta rôzna, medicínska geografia či geografická medicína ako veda vznikla prakticky až v prvých desaťročiach nášho storočia. Samozrejme, pri výskume rozšírenia rozličných chorôb z geografického hľadiska sa hľadali súvislosti najmä s klimatickými či topografickými faktormi. Spojenie geografie a medicíny však nemôže vysvetliť príčinný vzťah medzi značnými zemepisnými rozdielmi a rozšírením niektorých chorôb. K zodpovednému vyriešeniu tejto kauzality je bezpodmienečne nutné využiť geochemické poznatky (ako napr. distribúcia a formy vystupovania chemických prvkov v geochemickom prostredí, ich migrácia a pod.). Tu sa potom otvára priestor pre samostatnú vednú disciplínu – medicínsku (lekársku) geochemiu. Termín „geomedicína“ bol prvý raz použitý v roku 1931 v Nemecku, ale bez jasnej definície. Z USA a Veľkej Británie pochádza slovné spojenie „environmentálna geochemia a zdravie“. Na environmentálnu geochemiu vo vzťahu k zdraviu ako na vednú disciplínu sa dnes nazerá ako na aplikáciu geochemie a súčasť geochemického mapovania na zdravotný stav rastlín, zvierat a človeka. V bývalom Československu a teraz aj na Slovensku sa vo výskume takéhoto zamerania používa termín „medicínska geochemia“. Definícia takto smerovaného geochemického zamerania je takáto: Medicínska geochemia ako súčasť geomedicíny je vedná disciplína zaoberajúca sa vplyvom chemického zloženia prírodného i antropogénne podmieneného geochemického prostredia na ľudské a animálne zdravie v kontexte vonkajších environmentálnych faktorov.

Vzťahy medzi geochemickým prostredím a človekom sú omnoho tesnejšie, než sa všeobecne predpokladá. Chorobný stav sa u človeka prejavuje vtedy, keď je narušená rovnováha medzi organizmom a faktormi vonkajšieho prostredia. K tomu môže dôjsť vplyvom endogénnych faktorov (stav organizmu samotného človeka), ako aj pôsobením exogénnych činiteľov (vplyv životného prostredia), a tu majú potom uplatnenie geomedicínske výskumy.

Vymedzenie zdravotných faktorov

Pri štúdiu geofaktorov v environmentálnom zdraví musíme brať do úvahy kultúrne a klimatické faktory spojené s chorobami a stupňom úmrtnosti. Takýto postup pomôže izolovať geologický vplyv. Kultúrne aspekty spoločnosti odrážajú celkové koncepty a techniky, ktoré skupina ľudí vyvinula, aby prežila vo svojom životnom prostredí (také faktory, ako sú miestne obyčaje a stupeň industrializácie). Primitívne spoločnosti, ktoré žijú priamo v dosahu pôdy a vody, majú iné zdravotné problémy než civilizované spoločnosti. Industriálne spoločnosti eliminovali také choroby ako cholera, týfus či dyzentéria, ale častejšie podliehajú napr. rakovine pľúc a ostatným chorobám, ktoré majú spojitost so znečistením ovzdušia, vody a pôdy. Vysoká chorobnosť na rakovinu žalúdka v Japonsku je príkladom vzťahu medzi kultúrou a chorobou. Japonci preferujú ryžu, ktorá je brúsená. Pri technologickom procese vzniká prach, ktorý je kontaminovaný azbestom z brúsnych kotúčov. Azbest je karcinogén, prípadne má pasívnu úlohu ako nosič karcinogénnych stopových prvkov. Aj chorobnosť na otravu olovom súvisí s kultúrnymi, politickými a ekonomickými vzťahmi. Predpokladá sa dokonca, že jedným z dôvodov pádu Rímskej ríše bola rozšírená otrava olovom. Výpočítalo sa, že Rimania produkovali okolo 55 000 t Pb ročne v priebehu 400 rokov s jeho širokým použitím (džbány, poháre, potrubie), najmä u vládnucej triedy. Historici uvádzajú, že práve u tejto triedy otrava olovom mala za následok mŕtvo narodené deti, deformity a poškodenia mozgu. Táto hypotéza je podporená nálezom vysokého obsahu Pb v kostiach starých Rimanov.

Klimatické faktory ako teplota, vlhkosť a množstvo zrážok sú často tesne spojené s rozličnými druhmi chorôb. Vážne zdravotné riziko existuje v trópoch, kde sa zistili dve najhoršie choroby, kontrolované klimaticky: bilharzióza a malária. Bilharzióza je vážnou príčinou smrti detí a odčerpáva energiu miliónom dospelých ľudí vo svete. Jej efekt má závažné socioekonomické dôsledky. Niektorí autori ju pokladajú za najrozšírenejšiu chorobu vo svete.

Malária a bilharzióza popri ostatných chorobách majú jasný vzťah ku klimatickým faktorom, pretože bacilonosiči, t. j. moskyty a cicavé slimáky, sú klimaticky kontrolované. Iné choroby ako napr. Burkettov tumor – vyčerpávajúca, ale zriedka smrteľná rakovinová choroba lymfatického systému – je v Afrike spojená s tromi klimatickými faktormi: ročný úhrn zrážok vyšší ako 510 mm, nadmorská výška nižšia ako 1 500 m a priemerná ročná teplota najmenej 15 °C.

Vzťahy medzi kultúrnymi a klimatickými faktormi a chorobnosťou treba brať s určitou rezervou, pretože odpoveď na environmentálny zdravotný problém je len zriedkavo jednoduchá. Ak je bilharzióza kontrolovaná len klimaticky, potom všetky oblasti s vhodnou klímou, ako napr. povodie rieky Amazonky, by mali vykazovať túto chorobu. To, našťastie, nie je tento prípad a dôvody sú geochemické. Podmienky na výskyt spomínanej choroby v povodí rieky Amazonky nie sú optimálne z dvoch príčin. Jednou je nedostatok vápnika vo vode ako zdroja pre slimáky, ktoré sú bezprostrední nositelia choroby. Druhou príčinou je, že acidita vody spôsobená Cu a ďalšími zlúčeninami ťažkých kovov môže byť zodpovedná za neprítomnosť slimákov v inak vhodnom prostredí pre bilharziózu.

Z toho, čo sme uviedli, možno vidieť komplex vzťahov medzi chorobou a prostredím. S týmto vedomím možno skúmať vplyv geofaktorov na zdravotné problémy z aspektu geologických faktorov environmentálneho zdravia, výskytu a vplyvu stopových prvkov na zdravie a významu geochemického prostredia pri rozličných chorobách.

Geologické aspekty vo vzťahu k zdraviu

Geologické cykly sú zodpovedné v globálnej škále za geografické črty kontinentov, oceánov a klímy. V menšej škále tieto cykly vytvárajú priestorové usporiadanie všetkých zemských tvarov, hornín, minerálov, podzemných a povrchových vôd. Tieto

8. GEOFACTORS AND HEALTH

Geographic factors governing the occurrence of some diseases have been known roughly since the very beginning of the science of medicine. As early as the 4th century A. D. the Chinese knew the effect of environmental factors on human health, notably on the endemic occurrence of thyroiditis (struma). Although medicine had recognized long ago that the incidence of some diseases varies from one region to another, it was not until the first decades of the twentieth century that the sciences of medicinal geography and geographic medicine originated. The research of the incidence of various diseases from a geographic point of view was aimed mainly at the relationships with climatic and topographic factors. The combined geographic and medicine sciences, however, failed to explain the causal relationship between considerable geographic differences and the incidence of some diseases. This causal relationship cannot be explained without the science of geochemistry (e.g. data on the distribution and forms of occurrence of chemical elements in the geochemical environment, their migration, etc.). For this reason, a new separate scientific discipline - medicinal (health) geochemistry was established. The term geomedicine was first used in 1931 in Germany, but without a clear definition. The term “environmental geochemistry” often used in connection with health originated in the USA and Great Britain. The scientific discipline of environmental geochemistry in relation to health is now considered as the application of geochemistry and partly also geochemical mapping to study the health of plants, animals and humans. In the former Czechoslovakia and in today's Slovakia, the research of this kind has been referred to as medicine geochemistry. This geochemical discipline is defined as follows: Medicine geochemistry as part of geomedicine is a scientific discipline studying the effect of the chemical composition of natural as well as man-made environments on human and animal health in context with external environmental factors.

The relationships between the geochemical environment and humans are much closer than is generally believed. Man falls ill when the equilibrium between his organism and external environmental factors is disturbed. This state can be caused either by endogenic factors (state of the organism itself) or by exogenic agents (effect of the environment), the latter being studied by geomedicine.

Definition of health factors

The study of geofactors in environmental health should take into account cultural and climatic factors associated with diseases and the rate of mortality. In conjunction with other techniques this procedure can identify ecological effects. The cultural aspects of a society reflect total concepts and techniques developed by a group of people in order to survive in its environment (factors such as local customs and degree of industrialization). Primitive societies living close to soil and water suffer from different health problems than urban societies. Industrial societies have eliminated diseases like cholera, typhoid and diarrhoea, but increasingly suffer from lung cancer and other diseases related to air, water and soil pollution. The high incidence of stomach cancer in Japan exemplifies the relationship between culture and disease. The Japanese prefer to eat polished rice. The polishing process generates dust contaminated with asbestos from polishing wheels. Asbestos is a carcinogen or is a passive carrier of carcinogenic trace elements. The incidence of lead poisoning also reflects cultural, politic and economic relationships with diseases. It is believed that widespread lead poisoning was even one of the causes of the fall of the Roman Empire. The Roman annual production was about 55,000 t Pb and lasted over 400 years. Lead was widely used (jugs, mugs, pipes) particularly by the ruling class. Historians have ascertained that it was just lead poisoning which resulted in stillborn babies as well as deformed or otherwise hurt brains. This hypothesis is backed by high Pb contents in bones of ancient Romans.

Climatic factors such as temperature, humidity and amount of rain- and snowfall are closely related to various diseases. Serious health risks occur in tropical regions infested with two worst climate-controlled diseases: bilharzia and malaria. Bilharzia is a frequent cause of death of children and drains energy from millions of adults across the tropics. The disease has grave socio-economic consequences and is regarded by some scientists as the most widespread disease in the world. As their carriers, i.e. mosquitoes and sucking snails are climate-controlled, malaria and bilharzia are examples of diseases clearly related to the climate. Another climate-controlled disease is Burkett's tumor, an exhausting, but rarely fatal disease of the lymphatic system, which occurs in Africa. It is associated with these climatic factors: annual rainfall over 510 mm, altitude below 1,500 m and average annual temperature at least 15 °C. The above-described relationships between cultural and climatic factors on the one hand and disease incidence on the other hand should not be overestimated as there rarely is an easy answer to an environmental health problem. If bilharzia was controlled solely by the climate, it would be widespread throughout regions with a suitable climate, such as the Amazon Basin. Fortunately, the case is different as the disease is controlled also by geochemical factors. Two areas in the Amazon Basin have optimum conditions for this disease. One of them is deficient in calcium for snails which are bilharzia. In the second area, water acidity due to Cu and compounds of alkali metals may be responsible for the absence of snails in an environment otherwise suitable for bilarzia.

The above facts illustrate the complex relations between diseases and the environment. Keeping this in mind, one can investigate the effects of geofactors on health problems from the point of view of the geological factors of environmental health, the occurrence and effects of trace elements on health and the importance of the geochemical environment for various diseases.

Geological aspects related to health

Globally, geological cycles are responsible for geographic features of the continents, oceans and climate. On a smaller scale, these cycles control the spatial distribution of

cykly v nemalej miere ovplyvňujú biologickú komunitu, ktorej členom je aj človek. Z príkladov ovplyvnenia zdravia geologickým prostredím možno uviesť napr. endemický výskyt strumy. Švajčiarski autori zastávali názor, že výskyt strumy sa viaže na určité geologické útvary a determinujúcim činiteľom je vek hornín. Hypotézu odvodzovali z pozorovania, že frekvencia strumy dosahuje maximum v prostredí triasu, kým v mladšej jure je výskyt malý. Táto teória však bola neskôr zamietnutá. Oblasť s vysokým výskytom strumy sú často determinované spoločnými znakmi:

1. väčšinou ide o vysokohorské oblasti (Alpy, Himaláje, Andy), čiastočne i nižšie pohoria (Apalačské pohorie, Ural),
2. oblasti zrážkového tieňa (napr. Rocky Mountains),
3. aluviálne planiny (napr. Great Lake v Severnej Amerike, Fínsko, nízko položené Holandsko),
4. oblasti so zdrojmi vody presakujúcej cez vápence (Peak District v Anglicku, časť Kolumbie).

Hypotéza deficitu jódu a následného výskytu strumy založená na kvartérnom zaľadení spočíva v domnienke, že ľadovce svojou erozívnou činnosťou strhávali pôdy z materských hornín, a tak ochudobnili rozsiahle územia o jód. V tom sa hľadalo vysvetlenie niektorých prímorských alebo nížinných endemií strumy. Táto hypotéza sa pripisuje Goldschmidtovi z roku 1954, hoci sa publikovala v lekárskej literatúre už o 14 rokov skôr. Najnovšie sa výskyt strumy a s ňou spojený deficit jódu dáva do súvisu s doskovou tektonikou. Struma je prevládajúca na nesubdukčných doskách subdukčných zón spojených s Andami a pásom Himaláje – Indočína – Nová Guinea. Aj iné nesubdukčné dosky ako Filipíny a Turecko vykazujú choroby spôsobené jódovým deficitom spojeným s hranicami dosiek. Treba dodať, že aj obyčajné zvetrávanie prináša strumogény do potravinového reťazca. Z geologických aspektov vo vzťahu k zdraviu možno nakoniec spomenúť karcinogény vulkanického pôvodu. Podľa údajov z roku 1970 existuje na Zemi 436 činných sopiek, ktoré ročne vyvrhujú v priemere $3 \cdot 10^9$ t vulkanického popola s obsahom 0,04 % (asi 1 milión ton) organických látok. Z nich 30 % pripadá na uhľovodíky. Je známe, že pri vulkanických erupciách je drobný materiál a sopečný popol unášaný na vzdialenosti desiatky až tisíce kilometrov. Napríklad pri výbuchu sopky Bezmenná na Kamčatke v roku 1956 bol zaznamenaný spad až v Londýne. Pred výbuchom dosahuje teplota magmy 1 000 °C, teda zhruba ako teplota pri koksovaní uhlia. Pri tomto procese vznikajú početné polycyklické aromatické uhľovodíky (benzpyrén, antracén, pyrén atď.), ktoré sa správajú ako preukázané alebo prinajmenšom potenciálne ľudské karcinogény. Pred vznikom života na Zemi bola intenzívna sopečná činnosť jediným zdrojom karcinogénnych uhľovodíkov. Neskôršie k tomu prispeli aj produkty metabolizmu rastlín. Dnes hrajú hlavnú úlohu antropogénne zdroje.

Geochemické faktory vo vzťahu k zdraviu

Skúsenosti s nutričnými chorobami domácich zvierat poukazujú na mnohé situácie, pri ktorých pôdne geochemické charakteristiky môžu mať vplyv na zdravie alebo produktivitu v súvislosti so zdrojom stopových prvkov. Takto sa zistili vysoko rizikové oblasti s deficitom Cu, Se, Co, I a toxicitou F, Pb a Se. Uvedené výskumy poukazujú na zmeny v pôde a úrode rastúcej na nej v súvislosti s príjmom stopových prvkov potravou. Vysoké pH pôdy spôsobené vápencovými materskými horninami alebo ako následok vápnenia na jednej strane obmedzuje zdroj dostupného Zn, Fe a Co, na druhej strane podporuje akumuláciu Mo, Se a F vo vypestovaných plodinách. Hoci takéto informácie na detekciu chorôb spojených so stopovými prvkami sú v prípade zvierat dobre preskúmané, menej vieme vo vzťahu k ľudskému zdraviu. Z posledných štúdií sa však dozvedáme o patogenéze drastických kostných chorôb spojených so zvýšeným príjmom F v Indii. Známý je vzťah medzi nízkym statusom Se v pôdach a zvieratách a distribúciou kardiomyopatie (choroba Keshan) u detí a opačne, medzi vysokým obsahom Se v pôde a selenózou u dospelých v niektorých oblastiach Číny. Jód bol prvým prvkom, pri ktorom bola stanovená jeho esencialita pre ľudské zdravie a struma bola prvá endemická choroba, ktorá mala vzťah k environmentálnej geochemii. Z aspektu geochemie jódu možno povedať, že je čiastočne koncentrovaný v biosfére so silnou afinitou k organickej hmote. Jeho ľahký prenos do atmosféry a mechanická a chemická migrácia z pôdy podzemnými vodami sú zodpovedné za deficit. Teda geochemický cyklus jódu v pôde je kriticky významným faktorom v geografickej distribúcii strumy. Endemická struma je len „vrcholom ľadovca“ klinického deficitu jódu. Z ďalších zdravotných porúch a chorôb s ním spojených možno spomenúť mŕtvo narodené deti, spontánne potraty, vrodené vývojové chyby, endemický kretinizmus atď. Napríklad prevažná väčšina výskytu strumy (okolo 60 %) a endemického kretinizmu vo vysočinách Tanzánie a Kene je v dôsledku nízkej úrovne príjmu jódu (okolo 25 mg na osobu za deň, čo je 1/6 odporúčaného príjmu). Tieto oblasti sú charakterizované vysokými prevýšeninami, odlesnením a značnou pôdnou eróziou. Pretože pôdny humus je hlavným akumulátorom jódu (vo forme humínových komplexov), jeho odnos následkom erózie vedie k úbytku jódu v pôdach, vodách a plodinách, ktoré tu rastú.

Kontinentálne a hornaté Slovensko bolo vždy postihnuté ochoreniami z nedostatku jódu. V rokoch 1949–1953 sa podnikol rozsiahly prieskum a na jeho základe sa vyčlenili oblasti výskytu endemickej strumy: Biele Karpaty, Kysuce, Štiavnické vrchy a Žitný ostrov.

Uvedieme niekoľko typických geochemických a pôdných charakteristík v spojitosti s anomáliami chemických prvkov spôsobujúcich nutričné poruchy u človeka a domácich hospodárskych zvierat.

all landforms, rocks, minerals, ground as well as surface waters. The cycles considerably influence also biological community including humans. The influence of the geological environment on health is exemplified by the endemic occurrence of thyroiditis. Swiss authors believed that thyroiditis is associated with certain geological factors, notably the age of rocks. The hypothesis was based on the observation that thyroiditis is most widespread in areas underlain by Triassic formations, whereas in areas underlain by the Late Jurassic its incidence is low. However, the notion was later abandoned. The areas with a high thyroiditis incidence have some common features. They

1. are mostly high-altitude areas (Alps, Himalaya, Andes) and partly also lower mountains (Appalachians, Urals),
2. lie in a precipitation shadow (e.g. Rocky Mountains),
3. are alluvial plains (e. g. Great Lakes in North America, Finland, low-lying Netherlands),
4. are areas supplied with water percolating through limestones (Peak District in England, part of Colombia).

An iodine-deficiency hypothesis assumes that Quaternary glaciers stripped rocks of their soil cover and hence vast areas became deficient in iodine. This notion was used to explain endemic occurrences of thyroiditis in some seaside or low-lying areas. The hypothesis was allegedly created by Goldschmidt in 1954, although it first appeared in medical publications 14 years before. Latest researches suggest that thyroiditis incidence and related iodine deficiency are associated with plate tectonics. Thyroiditis is widespread on nonsubducting slabs of subduction zones of the Andes area and of the Himalaya-Indochina-New Guinea belt. Other nonsubducting slabs such as the Philippines and Turkey also have higher incidence of diseases related to iodine deficiency near slab margins. It should be noted that even common weathering brings substances causing thyroiditis into foodchain. The last but not least important geological aspects affecting health are carcinogens of volcanic origin. In 1970, 436 active volcanoes across the globe ejected 3×10^9 tonnes of volcanic ash containing 0.04 % (approximately 1 million tonnes) of organic matter, of which 30 % were hydrocarbons. It is known that fine ejecta and volcanic ash from volcanic eruptions are carried by the wind to a distance of tens to thousands of kilometers. For example, material ejected from the volcano Bezymiannaya in Kamchatka, in 1956 was wind-blown as far as London. Magma temperature before explosion reaches up to 1000°C, i.e. roughly the temperature of coking. The process gives rise to a number of polycyclic aromatic hydrocarbons (benzpyrene, anthracene, pyrene etc.) which are proven or at least potential human carcinogens. Before the origin of life on Earth, intensive volcanic activity was the only source of carcinogenic hydrocarbons. Later, further carcinogens began to be produced by plant metabolism. Nowadays, most carcinogens are produced by humans.

Geochemical factors related to health

Experience with nutrition diseases of domestic animals suggests that the geochemical characteristics of soil as a source of trace elements can affect health or productivity. Researches have proven that areas deficient in Cu, Se, Co and I, and with F, Pb and Se toxicity are particularly risky. These researches suggest changes in soil and in crops growing on it reflected by the intake of trace elements in food. A high pH of soil resulting from calcareous parent rocks or from calcification limits the availability of Zn, Fe and Co in soil, and on the other hand enhances the accumulation of Mo, Se and F in crops. Although such relationships have been thoroughly investigated in order to detect animal diseases related to trace elements, the relationship between trace elements and human health is less known. Nevertheless, the latest studies have revealed the pathogenesis of drastic bone diseases related to an increased intake of F in India and the relationship between a low Se content in soil and animals and the incidence of cardiomyopathy (disease Keshan) of children and, on the contrary, selenosis of humans in some regions in China. Iodine is the first element found to be essential for human health, and thyroiditis is the first endemic disease whose relationship to environmental geochemistry has been recognized. As regards iodine geochemistry, the element is concentrated in the biosphere with a strong affinity to organic matter. Its easy release into the atmosphere as well as mechanic and chemical migration from soil in groundwater are responsible for iodine deficiency. It implies that the iodine geochemical cycle in soil is the key factor in the geographic distribution of thyroiditis. Endemic thyroiditis is just the top of an iceberg of clinical iodine deficiency. Further health problems and diseases due to iodine deficiency comprise stillborn babies, natural abortion, inborn defects, endemic debility, etc. The vast majority of thyroiditis occurrences (about 60 %) and endemic debility in highlands of Tanzania and Kenya are caused by inadequate iodine intake (approximately 25 mg per person per day, which is 1/6 of recommended intake). These areas are characterized by a rugged topography, deforestation and strong soil erosion. As soil humus is the main interceptor of iodine (in the form of humine complexes), humus removal by erosion results in iodine deficiency in soils, water and crops grown there.

Landlocked and mountainous Slovakia has always suffered from diseases related to iodine deficiency. Extensive investigations carried out in 1949 -1953 outlined regions with the occurrence of endemic thyroiditis: the Biele Karpaty Mts., Kysuce, Štiavnické vrchy Mts. and Žitný ostrov (Isle of Rye).

Below are some typical geochemical and soil characteristics associated with anomalies of chemical elements responsible for nutrition diseases of humans and domestic useful animals.

Syndróm	Environmentálna anomália	Posti- hnutý druh
Deficit		
Nizky obsah Co	pôdy s výrazným nízkym obsahom Co, napr. extenzívne vylúhované, kyslé piesčité pôdy alebo pôdy s Co imobilizovaným Fe a Mn hydroxidmi	P
Nizky obsah P	materské horniny s vysokým obsahom Fe a Al, nízke pH pôdy a vysoký obsah organickej hmoty	P
Nizky obsah Se	pôdy s výrazne nízkym obsahom Se, napr. vylúhované piesčité pôdy, sčasti ak sú chudobné na organickú a ílovitú frakciu; fixácia Se v pôdach, ktoré sú bohaté na Fe	Č, H
Nizky obsah Zn	vápencové materské horniny, aridné piesčité pôdy	Č, H
Toxicita		
Vysoký obsah As	vody z niektorých hydrotermálnych zdrojov alebo pôdy odvodené z detritu rúd (najmä z Au rúd); vody studní alebo závlahové vody z pieskovcov s vysokým obsahom arzenopyritu	Č, H
Vysoký obsah F	vody z niektorých vrstiev, najmä z rhyolitických hornín, čierne bridlice alebo uhlie, pôdy z minerálnych alebo industriálnych rezíduí obsahujúcich F	Č, H
Vysoký obsah Mo	Mo z molybdenonosných bridlíc alebo lokálnej mineralizácie, špeciálne, ak je odvodňovanie slabé a pôdne pH je vyššie ako 6,5 (významná príčina deficitu)	P
Vysoký obsah Se	bioakumulácia Se v pôdnych horizontoch bohatých na organickú hmotu, akumulácia podzemnými vodami s vysokým pH–	Č, H

Vysvetlivky: Č – človek, H – hospodárske zvieratá všeobecne, P – prežuvavý dobytok

Uvedené príklady nie sú samozrejme vyčerpávajúce, ale poukazujú na nasledujúce fak-ty:

Geochemické zloženie hornín, z ktorých vznikli pôdy, môže priamo alebo nepriamo ovplyvňovať rovnováhu stopových prvkov v pôdach a v plodinách, ktoré sa na nich pes-tujú. Dôsledkom sú regionálne rozdiely v obsahu Cr, Cu, I, Fe, Zn a Se, ako aj nadby-tok As, Cd, F, Pb a Se.

Diferencie v pôdnej vlhkosti a kyslosti, resp. alkalite sú spôsobené buď prirodzene, ale-bo kultiváciou a zavlažovaním, industrializáciou alebo urbanizáciou. Zavlažovanie alkalickými vodami, najmä takými, ktoré drénujú bridlice a niektoré mineralizované gra-nity, výrazne zvyšuje obsah Mo a Se. Závlahové vody bohaté na Fe obmedzujú obsah Se v potravinovom reťazci. Extenzívne vylúhovanie niektorých kyslých piesčitých pôd chudobných na organickú hmotu podmieňuje deficit jódu a redukuje výrazne dostup-nosť Se a Zn v pôde. Vysoká pôdna kyslosť silno ovplyvňuje obsah Al, Fe a Mn v pes-tovaných plodinách.

Vplyv geochemických a pôdnych parametrov na ľudské zdravie z aspektu obsahu sto-pových prvkov závisí od typu plodín, ktoré predstavujú článok potravinového reťazca. Napríklad obsah Se a v menšej miere aj Zn v obilných zrnách je markantne ovplyvnený pôdnymi podmienkami a typom pôdy.

Riziko spojené s obsahom stopových prvkov vo vzťahu k zdraviu môže byť podstatne ovplyvnené zmenami v zdrojoch pitnej vody alebo v podzemných vodách. Zvodnené vrstvy (kolektory) vo fluóronosných horninách alebo zavlažovanie pôd bohatých na F môže zvýšiť príjem tohto prvku pitnou vodou alebo plodinami, a tak spôsobiť veľké zdravotné problémy v komunite (napr. intoxifikácia F s vplyvom na kosti). Zvýšený prí-jem vody v aridných oblastiach môže byť dostatočným rizikom vzniku fluorózy, ak ob-sah F vo vode prevyšuje 2 mg.l⁻¹. Na druhej strane, vylúhovanie I z kyslých mineralizovaných pôd je dôležitým determinujúcim faktorom deficitu jódu. Distribúcia deficitu Se môže byť podobne ovplyvnená vylúhovaním mineralizovaných pôd zrážko-vou vodou. Kontaminácia podzemných vôd a prameňov As môže byť primárne odvo-dená od oxidácie arzenopyritu. Možno povedať, že okrem antropogénnych zdrojov aj primárne geochemické zloženie podzemných a povrchových vôd vyplývajúce z interak-cie s horninami spôsobuje všeobecný problém vo vzťahu k zdraviu v mnohých častiach sveta, najmä v regionálnom rozsahu. Koncentrácia prirodzene sa vyskytujúcich mo-bilných prvkov často prekračuje odporúčané hodnoty pre úžitkové vody a tie môžu prekračovať limity všeobecnej akceptovateľnosti na domáce používanie.

Hliník

Hliník a jeho zlúčeniny sú v prírode značne rozšírené a väčšinou sú obmedzene rozpust-né. Ich toxicita je nízka. Vzťah Al k ľudskému zdraviu je založený len na niekoľkých predpokladoch. Najznámejší z nich sa týka tzv. dializačnej demencie. Táto demencia sú-visí s Alzheimerovou chorobou u pacientov, ktorí sa podrobujú dlhodobej dialýze. V mozgu ľudí, ktorí absolvujú túto procedúru a majú zvýšený príjem Al, sa objavili zá-rodky špirálových vlákien. Samozrejme, hliník je len v podozrení a náš bežný (environ-mentálny) kontakt s týmto kovom, zdá sa, nie je nebezpečný. Pri dialýze je predsa len prístup Al do krvi a mozgu priamejší ako, povedzme, cez zažívací trakt. Platí totiž, že človek so zdravou bariérovou funkciou zažívacieho systému je schopný správne eliminovať hliník. Bola zaznamenaná negatívna korelácia medzi úmrtnosťou na choro-by krvného obehu a koncentráciou Al v prostredí. Vysoký obsah Al sa nachádza

Syndrome	Environmental anomaly	Affected species
Deficiency		
Low Co content	Soils with a very low Co content, e.g. strongly leached, acid sandy soils or soils with Co intercepted by Fe and Mn hydroxides	R
Low P content	Parent rocks with high Fe and Al contents, low soil pH and a high content of organic matter	R
Low Se content	Soils with a very low Se content, e.g. leached sandy soils, particularly those low in organic and clay fractions. Se interception in Fe-rich soils.	H, U
Low Zn content	Limestone parent rocks, arid sandy soils.	H, U
Toxicity		
High As content	Water from some hydrothermal springs or soils developed on ore detritus (notably Au ores). Water from wells or irrigation water from sandstones rich in arsenopyrite.	H, U
High F content	Water from some beds, mainly from rhyolitic rocks Black shales or coal, soils from industrial residua or residua containing F.	H, U
High Mo content	Mo from Mo-rich shales or from local mineralization, particularly if dewatering is slow and soil pH exceeds 6.5 (major cause of deficiency).	R
High Se content	Se bioaccumulation in soil horizons rich in organic matter, accumulation by ground water with a high pH.	H,U

Legend:

H - humans

U - useful animals undifferentiated,

R - ruminant cattle

Understandably, the above examples do not include all elements that affect health, but still they highlight the following facts:

The geochemical composition of rocks from which soils developed can affect direct-ly or indirectly the equilibrium of trace elements in soils and in crops grown on them. This results in regional differences in Cr, Cu, I, Fe, Zn and Se contents as well as in surplus of As, Cd, F, Pb and Se.

Differences in soil humidity and acidity or alkalinity are caused either naturally or by cultivation, irrigation, idustrialization or urbanism. Irrigation with alkaline water, particularly that percolating through shales and some mineralized granites consider-ably increases Mo and Se contents in soil. Fe-rich irrigation water reduce the Se content in food chain. Strong leaching of some acid sandy soils with little organic matter results in iodine deficiency and substantially reduced Se and Zn availability in soil. High soil acidity strongly affects Al, Fe and Mn contents in cultivated crops.

The effect of geochemical and soil trace-elements parameters on human health depends on the kind of crop grown, which is a link of food chain. For instance, the Se content and to a lesser extent also the Zn content in cereal grains strongly depend on soil conditions and soil type.

Health hazards related to trace element contents can change considerably due to a shift from one the source of drinking water to another or due to changes in ground water. Aquifers in fluorine-bearing rocks or irrigation of F-rich soils can result in an increased intake of this element from drinking water or from crops and consequently cause serious health problems in the community (e. g. F poisoning affecting bones). Increased intake of water in arid areas can cause fluorosis if the F content in water exceeds 2 mg.l⁻¹. On the other hand iodine leaching from acid mineralized soils is an important factor determining iodine deficiency. Similarly, the distribution of Se deficiency may be caused by leaching of mineralized soils by meteoric water. Arsenic contamination of ground water and springs may be caused primarily by arsenopyrite oxidation. Aside from human activities, primary geochemical composition of ground and surface waters resutling from the interaction with rocks generally causes health problems in many parts of the world, usually in the regional scale. The concentrations of naturally occurring mobile elements often exceed recommended levels for utility water and sometimes also generally accepted levels for household use.

Aluminium

Aluminium and its compounds are widespread in nature. Their solubility is mostly limited and toxicity is low. The relationship between Al and human health is based only on a few assumptions, the best known of which regards so called dialysis dementia. It is associated with Alzheimer's disease of patients treated by dialysis over a long period of time. Brains of people, who underwent this treatment involving an increased intake of Al, develop nuclei of spiral fibres. But aluminium's role has not yet been proved and our common (environmental) contact with this metal does not seem to be dangerous. Dialysis allows Al a more direct access to blood and brain than through the gastroin-testine tract. A healthy barrier function of the human gastrointestinal system can adequately eliminate aluminium. A negative correlation has been noted between deaths from blood-circulation diseases and Al concentration in the environment. High Al contents in ground water occur in many developing nations where acid waters are generated. Nevertheless, no impacts on human health have been published, mainly because no long-term observations have been performed and also due to the occurrence of other diseases which obscure Al-related disorders.

Arsenic

v podzemných vodách mnohých rozvojových krajín, kde sa generujú kyslé vody. Nebo-
li však opísané žiadne vplyvy na zdravie obyvateľov, najmä z dôvodu absencie dlho-
dobých pozorovaní, ani výskytu iných prekrývajúcich chorôb, ktorým sa venuje
pozornosť.

Arzén

Arzén patrí medzi toxické prvky. Jeho toxicita rastie v poradí $As^{3+} > As^{5+} >$ organický
arzén. Plynňý arzén AsH_3 je obzvlášť toxický. Elementárny arzén nebýva považovaný za
toxický z dôvodu svojej nerozpustnosti. Najznámejšia forma arzenu je oxid arzenitý
 As_2O_3 . Pri jeho užití usmrčuje dávka nad 0,2 g v priebehu niekoľkých hodín. Dávky
0,1–0,15 g podávané za sebou v priebehu niekoľkých dní vedú k subakútnej otrave.
Chronickú otravu vyvolá podávanie asi 0,01 g As_2O_3 denne. Existuje však aj určitý ná-
vyk a organizmus toleruje trvalú záťaž touto zlúčeninou (tzv. užívateľa arzenu,
„arsenofágovia“).

Vyskytujú sa aj akútne otravy a nie sú ani zriedkavé. Napríklad v roku 1955 bolo v USA
zaznamenané viac než 900 úmrtí v dôsledku otravy pesticídmi, pričom najčastejšie išlo
o arzenové preparáty. Pri chronickej otrave arzenom sa opisujú najmä zmeny na koži
a slizniciach, neurologické a hematologické zmeny. Pokiaľ ide o karcinogénne účinky ar-
zenu, existuje značný počet prác o rakovine vyvolanej abnormálnou koncentráciou As
v geochemickom prostredí. Najzaujímavejšie sú údaje týkajúce sa lokality Reichenstein
v Sliezske a provincie Córdoba v Argentíne. Pokiaľ ide o prvú lokalitu, názor o priamej
spojitosti medzi anomálnym výskytom rakovinových chorôb a zvýšeným obsahom As
v pitnej vode tu bol vyslovený už začiatkom 19. storočia. V lokalite sa celé storočia
spracúvali zlatonosné As rudy. S dymom unikalo veľké množstvo As, ktorý sa zrážkovými
vodami dostával do povrchových a podzemných vôd. Obyvatelia mesta trpeli vážnymi
chorobami. Napriek tomu, že anomálny obsah As vo vodách bol dávno známy, až
koncom 19. storočia sa preukázalo, že v prípade tejto tzv. Reichensteinskej choroby iš-
lo o rôzne štádiá a prejavy chronickej otravy As (žalúdočno-črevné ťažkosti, vredy v ús-
tach, keratóza na prstoch atď.). Polovica pacientov trpiacich na túto chorobu zomrela na
rakovinu. So zmenou metalurgického procesu a zriadením nového zdroja pitnej vody
s veľmi nízkym obsahom As epidémia Reichensteinskej choroby vymizla. V tomto prí-
pade išlo však o chorobu vyvolanú vyslovene umelo vytvoreným geochemickým prostre-
dím. Celkom podobný je aj prípad endemickej intoxikácie arzenom v prirodzenom
geochemickom prostredí v argentínskej provincii Córdoba. Prírodné vody tejto provin-
cie sú značne obohatené o As. Anomália zasahuje aj mesto Bell Ville, kde sa zistil
abnormálny výskyt rakoviny pokožky. Treba podotknúť, že pramenité vody obsahujú
vyššiu koncentráciu As len vzácné. Z ďalších prípadov možno uviesť oblasť termálnych
prameňov Vaiotapu (Reporea, Nový Zéland), kde bola zaznamenaná endemická otrava
z mlieka kráv napájaných touto vodou, alebo oblasť Tchaj-wanu, kde boli obyvatelia od-
kázaní na pitnú vodu z artézskych studní s vysokým obsahom As a trpeli syndrómom
tzv. suchej gangrény (odumreté tkanivo). V regióne Hornej Nítry sa v šesťdesiatych rok-
och zistil nárast kožných ochorení a akútnych porúch tráviaceho ústrojenstva ako dô-
sledok nadmerného znečisťovania ovzdušia spaľovaním uhlia s vysokým obsahom As.
V exponovanej oblasti sa zistili varovné zmeny v krvnom obraze a hodnotách hemoglo-
bínu u detí. Najnovším výskumom sa zistilo, že deti z tohto regiónu si pamätajú o tre-
tinu horšie ako ich vrstovníci z menej znečistených oblastí.

Bór

Vysoko toxické sú zlúčeniny bóru s vodíkom. Pôsobia dráždivo na pokožku a sliznice.
Pri inhalačnej expozícii vznikajú pľúcne edémy. Toxická úroveň pre človeka je 4 g.deň⁻¹.
Z dôvodu esenciality B pre rastliny v literatúre možno nájsť najviac údajov o tejto
problematike. Sleduje sa jeho obsah v závislosti od typu pôdy a rastlinného druhu. Kon-
štatuje sa veľmi variabilný príjem B u zvierat vo vzťahu k uvedeným subjektom (koncen-
trácia je ovplyvnená typom pôdy a formou vystupovania). Z pastvín na slancových
a solončakových pôdach Kuludinskej stepi v bývalom ZSSR bol zaznamenaný vysoký
obsah B, ktorý spôsoboval choroby zažívacieho traktu a pľúc u oviec. Navyše, vodné
zdroje boli značne obohatené o tento prvok (do 2,2 mg.l⁻¹), čo zrejme prispelo k toxicí-
te. Zaujímavú medicínsko-geochemickú implikáciu B možno uviesť v súvislosti s jó-
dovým deficitom, často vzťahovaným k doskovej tektonike. V severnom Pakistane
možno výskyt strumy rozdeliť na dve geologické oblasti – severnú a južnú. Tieto oblas-
ti rozdeľuje hlavný karakoramský zlom smeru V–Z. Vo vzťahu k tejto chorobe sa okrem
rozdielov v pohlaví a veku zistila nezávislá štatisticky významná diferenciacia medzi obo-
ma oblasťami. Hlavný karakoramský zlom je západným pokračovaním švu Indus
– Tsang-Po, časťou kolíznej hranice medzi indickou a ázijskou doskou. Či sú rozdiely
dané jednoducho geochemickou diferenciou medzi dvoma doskami, alebo súvisia s ko-
lízou, nie je známe. Niekoľko strumogénov ako BF₄, SO₃F, molybdaty a Li sa však
vyskytuje severne od hlavného karakoramského zlomu v Pakistane a Afganistane, t. j.
koncentrujú sa v ázijskej nesubdukčnej doske kôrovým tavením a metalogenetickými
procesmi spojenými s hranicou dosky.

Bárium

Ludský organizmus obsahuje asi 20 mg Ba, najmä v kostiach. Soli Ba sú toxické v prí-
pade, ak sú rozpustné. Toxická dávka Ba pre človeka je 200 mg.deň⁻¹. Barytový prach
z ťažby barytu môže spôsobiť pľúcne poškodenie, no toto poškodenie je reverzibilné, ak
sa expozícia preruší. V súvislosti s úmrtnosťou na kardiovaskulárne choroby sa v jedno-
tlivých štátoch a veľkých mestách USA zistila zaujímavá skutočnosť, že mestá vyznaču-
júce sa vysokou úmrtnosťou využívajú upravované vody s príznačne nižšou
koncentráciou Ba (aj Mg, Na, K) v porovnaní s vodou miest vyznačujúcich sa nízkou
úmrtnosťou. V prípade pôdy sa zistil opačný trend. Z novších výskumov fínskych auto-
rov (1997) vyplynuli značné diferencie medzi tromi geochemickými oblasťami Fínska
z aspektu vplyvu na úmrtnosť na kardiovaskulárne choroby. Oblasť s vysokým indexom
úmrtnosti bola charakterizovaná aj vysokým obsahom Ba v pôdach (okrem ďalších prv-
kov – Co, Cr, Cu, Ni a Ti). O možnej karcinogenite Ba svedčia experimentálne údaje
o rozšírení stopových prvkov v rakovinových tkanivách žalúdka z oblastí Východného

Arsenic is a toxic element. Its toxicity increases from As^{3+} to As^{5+} to organic arsenic.
Particularly toxic is gaseous arsine AsH_3 . Native arsenic is not considered toxic thanks
to its insolubility. The best known form of arsenic is arsenic trioxide As_2O_3 , whose lethal
dose of over 0.2 g will kill in several hours. Daily doses of 0.1 - 0.15 g administered
over a period of several days cause subacute poisoning, whereas daily doses of about
0.01 g As_2O_3 lead to chronic poisoning. However, the organism may get used and
tolerate this compound (so called arsenic consumers, arsenophaguses).

Acute poisonings are not very rare, e. g. in 1955 pesticide poisoning, largely by arsenic
compounds, claimed more than 900 lives in the USA alone. Chronic arsenic poison-
ing causes mainly changes in skin and mucous membranes, neurological and hemato-
logical changes. As for the carcinogenic effects of arsenic, a number of publications
deal with cancer due to an increased As concentration in the geochemical environ-
ment. The most interesting data of this kind regard Reichenstein in Silesia and
Córdoba Province in Argentina. The assumption that the increased incidence of cancer
in the former location is related to the increased As values in drinking water dates back
to as early as the beginning of the 19th century. Arseniferous gold ores had been
processed here for centuries. The fumes contained large amounts of As which through
meteoric water got into surface and ground waters. The town's residents suffered from
serious diseases. Although the anomalously high As content in water had been known
long before, it was not until the late 19th century that the so called Reichenstein disease
was identified as various phases and manifestations of chronic As poisoning
(stomach-intestine disorders, ulcers in mouth, keratosis on fingers, etc.). A half of
patients suffering from this disease died of cancer. The Reichenstein disease
disappeared when the smelting process was modified and a new water source with very
low As levels was put into operation. In this case the disease was certainly caused by
human activity which changed the geochemical environment. A similar example
regards endemic arsenic poisoning in the natural geochemical environment in the
Córdoba Province, Argentina. Natural water in this province is highly enriched in As.
The anomaly involves also the town of Bell Ville where skin cancer is widespread. It is
worth mentioning, however, that spring water here rarely has higher As concentrations.
Other examples include Vaiotapu hot springs in Reporea, New Zealand, where milk
from cows drinking this water causes endemic poisoning, and areas in Taiwan where
As-rich water from artesian wells gave rise to the so called dry gangrene syndrome
(dead tissue). In the 1970s, an increased incidence of skin diseases and acute digestive
disorders were noted in the Upper Nitra Valley as a result of air pollution due to
burning of high-arsenic coal. In the worst hit area, serious changes appeared in blood
composition and haemoglobin contents of children. The latest surveys have revealed
that children from this region have memory capacity by one-third worse than children
of the same age from less polluted regions.

Boron

Boron compounds with hydrogen are highly toxic. They irritate the skin and mucous
membranes. When inhaled, they cause lung oedema. A toxic level for humans is 4 g per
day. As B is essential for the growth of plants, ample data on this issue have been
published, notably on its concentrations in respective soil types and plant species. B
intake by animals is highly variable depending on the above factors (B concentration
depends on the soil type and the form of B occurrence). High B contents in saline
pasturelands in Kuludin steppe in the former USSR caused diseases of gastrointestinal
tracts and lungs of sheep. Furthermore, water sources in the area were considerably
enriched in this element (up to 2.2 mg.l⁻¹) and consequently probably toxic. An
interesting medicine-geochemical implication of B is associated with iodine deficiency
which is often related to plate tectonics. In northern Pakistan, thyroiditis occurs in two
geological areas - northern and southern. The two areas are separated by the main E-
W-trending Karakorum fault. Major statistical differences have been noted in the sex
and age of those suffering from thyroiditis as well as between these two areas. The
main Karakorum fault is a western extension of the Indus - Tsang-Po suture and
therefore part of the collision boundary between the Indian and Asian slabs. It is not
known whether the differences result simply from the geochemical differences between
the two slabs or are related to the collision. But some substances causing thyroiditis,
such as BF₄, SO₃F, molybdates and Li occur north of the main Karakorum fault in
Pakistan and Afghanistan, i.e. they are concentrated in the Asian nonsubducting slab
as a result of crustal melting and metallogenic processes related to the slab margin.

Barium

A normal man contains approximately 20 mg Ba, mainly in bones. Ba salts are toxic,
if soluble. A toxic dose for humans is 200 mg per day. Baryte dust in a baryte mine can
cause a lung disease. The disease is reversible, on condition that the exposure to baryte
dust ends. Research of deaths from cardiovascular diseases in respective states and big
cities of the USA has revealed an interesting fact that the cities with a high mortality
use treated water typically with lower Ba (and also Mg, Na, Ca) concentrations in
comparison with the low-mortality cities. An opposite trend has been noted in soils.
Recent researches by Finnish workers (1997) have indicated considerable differences
regarding cardiovascular diseases in Finland's three geochemical regions. The region
with a high mortality typically has high Ba contents in soils (along with further
elements: Co, Cr, Cu, Ni and Ti). Possible carcinogenic effects of Ba are suggested by
experimental data on the distribution of trace elements in cancer tissues in stomach
in eastern Transbaikalian region affected by various endemic diseases. Aside from
increased Sr contents (about 0.09 %), the affected tissues also had increased Ba values
of up to 1 %.

Beryllium

Beryllium, particularly in compounds, ranks among the most toxic substances.
Beryllium's high toxicity results from its ability to replace some biogenic elements
(mainly Mg). It hurts the respiratory tract and skin and causes the chronic disease

Zabajkalska, oblasťou s výskytom rôznych endemických chorôb. Okrem zvýšeného obsahu Sr (okolo 0,09 %) sa v chorých tkanivách zistil aj zvýšený obsah Ba, ktorý dosahoval až 1 %.

Beryllium

Beryllium predovšetkým vo svojich zlúčeninách patrí medzi najtoxickejšie látky. Táto vysoká toxicita sa pripisuje jeho schopnosti vytesňovať niektoré biogénne prvky (predovšetkým Mg). Poškodzuje dýchacie cesty a kožu, chronickým ochorením je berylióza. Známe sú i karcinogénne účinky. Okrem prípadov profesionálneho pôvodu bol zaznamenaný neprofesionálny výskyt beryliózy v okolí závodov na spracovanie Be. Na území bývalého ZSSR boli zaznamenané prípady Be-rachitio v územiach s pôdami bohatými na Be. Predpokladá sa, že nadbytok Be má významnú úlohu pri vzniku tzv. „urovskej“ choroby v Amurskej oblasti. Tento prvok sa našiel ako prvá anorganická substancia, ktorá je karcinogénna (náhodne pri pokusoch na zvieratách r. 1978). V atmosfére priemyselných miest Anglicka (Liverpool, Bootle) bolo namerané 0,001 mg Be v 1 000 m³ vzduchu pri súčasnom sledovaní ďalších stopových prvkov. Najvýznamnejšia spojitost s rozšírením rakoviny pľúc sa ukázala práve v prípade Be, menej výrazný bol tento vzťah pri As, Zn a V. Niektorí autori však na druhej strane považujú karcinogenitu Be za kontroverznú v dôsledku problémov s epidemiologickými štúdiami. Nie je preukázaná ani environmentálna expozícia (sčasti i s antropogénnym zdrojom), ktorá by dosahovala kritickú úroveň. Dokonca v správe US Public Health Service z roku 1943 sa tvrdilo, že Be nie je toxickým médiom.

Výskumy pôd v tropickej Afrike (Ethiopian Rift valley) v oblasti výskytu elefantiázy (podioconiosis) a príľahlých oblastiach s jej nízkym výskytom dokázali, že obsah Be (i Zr) v endemických oblastiach bol dvojnásobný oproti neendemickým. Táto skutočnosť podporuje experimentálne získaný poznatok, že Be je spojené s dobre opísanou chorobou, ktorej mikroskopická patológia vykazuje rovnaké povrchové zmeny ľudských tkanív ako v prípade elefantiázy.

Bizmut

Bizmut bol farmakologicky a toxikologicky pomerne dôkladne preskúmaný na terapeutické účely niektorých jeho zlúčenín. Preto však treba konštatovať, že dobre známe sú medicínske otravy, na rozdiel od priemyselných. Otrava Bi sa vo svojich dôsledkoch podobá otrave Pb alebo Hg. Bizmut napriek tomu, že podľa niektorých autorov nemá známy ani možný biologický efekt na organizmy, sa najnovšie zaraďuje medzi potenciálne rizikové prvky. Udáva sa aj jeho toxicita pre rastliny (27 mg.l⁻¹) a pokusné zvieratá (potkan 1,5 mg.deň⁻¹ toxická dávka, 160 mg.deň⁻¹ letálna dávka). Z aspektu medicínskej geochemie niet údajov, dôležitá je však jeho nízka mobilita v oxidačných, kyslých a neutrálno-alkalických environmentálnych podmienkach. Pokiaľ ide o rastliny, v popole z rastlín Východného Zabajkalska sa zistilo až 0,01 % Bi. Jeho akumulátorom sú aj morské organizmy – udáva sa koeficient koncentrácie 300 (koncentrácia v popole/morskej vode).

Vápnik

Vápnik je biogénny prvok a pre všetky organizmy je relatívne neškodný. K poškodeniu kože a sliznice oka dochádza len profesionálne – hydroxidom vápenatým. Zdravý ľudský dospelý jedinec obsahuje okolo 1,25 kg Ca, z ktorého 99 % je akumulované ako fosfát. Z aspektu medicínskej geochemie a epidemiologického aspektu zaujímavým rizikovým faktorom aterosklerózy je inverzný vzťah úmrtnosti na kardiovaskulárne choroby k tvrdosti pitnej vody, potvrdený vo viacerých krajinách sveta (Kanada, Japonsko, Srbsko). Mechanizmy, akými tvrdosť vody ovplyvňuje aterosklerózu, nie sú zatiaľ objasnené. Slovensko, vďaka svojej pestrej geologickej stavbe, vykazuje veľkú variabilitu výskytu vôd s rôznou tvrdosťou. Vápnik má nesporné veľký vplyv na absorpciu a akumulovanie celého radu prvkov do organizmu. V Strednej Ázii sa zistilo, že v kostnom tkanive ľudí, ktorí konzumovali riečnu vodu s nízkym obsahom Ca, sa ukladalo viac rádia než v kostiach osôb, ktoré používali podzemné pitné vody s vysokým obsahom Ca. Pokiaľ ide o „antikarcinogénne“ vlastnosti Ca, možno uviesť skutočnosť, že už koncom 19. storočia sa výskumom v Anglicku a Walesu zistil veľmi nízky stupeň úmrtnosti na rakovinu u ľudí žijúcich vo vápencových oblastiach (na rozdiel od oblastí vysokej úmrtnosti v nížinách, sezónne zaplavovaných riekami s kyslými pôdami bohatými na organickú hmotu). Je síce nepravdepodobné, že by deficit Ca v prostredí mohol mať sám o sebe karcinogénny účinok. Je však nesporné, že úroveň obsahu Ca v prostredí má značný vplyv na príjem celého radu stopových prvkov organizmom, a teda nie je vylúčené, že na báze deficitu Ca dochádza k intenzívnejšiemu pôsobeniu karcinogénnych stopových prvkov.

Kadmium

Kadmium je vo všeobecnosti klasifikované ako toxický prvok, inhibuje sulfhydrolové enzýmy. Toxická úroveň pre človeka sa udáva v rozmedzí 3–330 mg.deň⁻¹. Príjem potravy alebo nápoja kontaminovaného Cd vyvoláva akútne poruchy tráviaceho systému, vdychovaním (vplyv fajčenia) dochádza k poškodeniu respiračného systému. Akútna i chronická expozícia vysokou koncentráciou Cd v prachu, parách kovov a tabakovom dyme vyvoláva poškodenie pľúc. Dlhodobá expozícia Cd sa prejavuje poškodením ľadví, keď poškodené ľadvinné kanáliky znemožňujú vstrebávanie Ca a fosfátov. Výsledný nedostatok minerálov spôsobuje mäknutie kostí (osteomalacia) spojené so silnými bolesťami.

V roku 1971 opísal J. Kobayashi syndrómy poškodenia ľadví a kostnej hmoty (syndróm itai-itai) u obyvateľov v oblasti rieky Jinzu, v prefektúre Toyama v Japonsku, kde sú významné ložiská sulfidických rúd Zn, Pb, Ag, Au, Bi a Cd. V období najväčšej produkcie (intenzívna ťažba nastala po roku 1890) sa ťažilo okolo 4 000 ton sulfidickej rudy denne, z čoho sa získavalo ročne 100 ton kadmia. Sulfidické rudy na vzduchu oxidovali za vzniku kyslých sfarovaných roztokov. Účinky Cd sa začali prejavovať najviac asi 40 km po prúde rieky Jinzu, kde bola kontaminovaná riečna voda používaná na zavlažovanie ryžových pólí. Tu sa Cd v redukčnom prostredí ryžového bazénu zrážalo

berylliosis. It is also known to have carcinogenic effects. Berylliosis is not only an occupational disease as people living in the vicinity of Be-processing plants also suffer from it. Be-rachitis occurs in areas with Be-rich soils in the former USSR. Be also probably played an important role in causing the so called Urovs disease in the Amur region. This element was the first identified carcinogenic substance (identified by chance during tests on animals). Measurements of the contents of several trace elements in the atmosphere of England's industrial cities (Liverpool, Bootle) have revealed a concentration of 0.001 mg Be in 1000 m³ of air. Be has been found to be the strongest carcinogen; As, Zn and V displaying a less pronounced relationship with cancer. Some authors, however, point out that beryllium's carcinogenic effects are controversial given problems in epidemiologic studies. Neither has been proved environmental exposure (in part from a man-made source) of the critical level. A 1943 US Public Health Service report even stated that Be is not toxic.

Soil research in tropical Africa (Ethiopian Rift Valley) in an area affected by elephantiasis (podioconiosis) and in adjacent relatively unaffected areas has shown that Be (and also Zn) contents in the affected area are twice as high as the contents in the unaffected ones. This fact supports the experimentally proved association between Be and a thoroughly investigated disease whose microscopic pathology displays the same surface changes in human tissues as elephantiasis does.

Bismuth

Bismuth has been pharmacologically and toxicologically thoroughly investigated, owing to the therapeutic effects of some of its compounds. For this reason, medicinal Bi poisoning is much better known than industrial poisoning. The consequences of Bi poisoning are similar to those of Pb or Hg poisoning. Although some authors assume that bismuth has neither known nor possible biological effect on living organisms, it has recently been assigned among potentially hazardous elements. Its toxic doses have been ascertained for plants (27 mg.l⁻¹) and for test animals (a toxic dose for rats is 1.5 mg per day and a lethal dose is 160 mg per day). Medicine geochemistry has provided no data on Bi, but important geochemical data comprise its limited mobility in oxidation, acid and neutral-alkaline environments. As for plants, plant ash from the eastern Transbaikal region contains up to 0.01 % Bi. It concentrates also in marine organisms as Bi content in their ash is 300 times the content in seawater.

Calcium

Calcium is a biogenic element, relatively harmless for all organisms. Calcium hydroxide can only hurt the skin and mucous membranes in some professions. A healthy man contains approximately 1.25 kg Ca, of which 99 % is in the form of phosphate. From the points of view of medicine geochemistry and epidemiology, an interesting risk factor of atherosclerosis is the inverse relationship between deaths from cardiovascular diseases and drinking-water hardness confirmed in several countries across the world (Canada, Japan, Serbia). Mechanisms through which water hardness influences atherosclerosis have yet to be discovered. Thanks to its complex geological structure, waters in Slovakia differ greatly in hardness. Calcium undoubtedly strongly affects the absorption and accumulation of a number of elements in organisms. Bone tissues of people in Central Asia who drank low-calcium river water contained more radium than those of people who consumed ground water. Calcium's anti-carcinogenic effects were suggested by investigations in England and Wales at the end of the 19th century which indicated very low cancer-related mortality of residents in areas underlain by limestones in contrast to a high mortality in lowlands seasonally inundated by rivers with acid soils rich in organic matter. Although Ca deficiency in itself is unlikely to be carcinogenic, Ca levels in the environment undoubtedly considerably influence the intake of a number of trace elements by living organisms and therefore Ca deficiency can possibly enhance the effects of carcinogenic trace elements.

Cadmium

Cadmium is generally considered a toxic element which inhibits sulphidryl enzymes. A toxic dose for humans ranges from 3 to 330 mg per day according to different authors. Cd consumed in Cd-contaminated food or drink causes acute disorders of the gastrointestinal tract, whereas inhaled Cd (during smoking) hurts the respiratory system. Acute and chronic contact with high Cd concentrations in dust, metallic fumes and tobacco smoke hurts lungs. A prolonged contact with Cd hurts kidneys when affected kidney channels are unable to admit Ca and phosphates. The ensuing lack of mineral substances causes bone softening (osteomalacy) accompanied with strong pain.

In 1971, J. Kobayashi described syndromes of injured kidneys and bone matter (itai-itai syndrome) of residents living near the Jinzu River in the Toyama prefecture, Japan, with major deposits of Zn, Pb, Ag, Au, Bi and Cd sulphide ores. In their heyday after 1890, local mines produced about 4,000 tonnes of sulphide ore a day from which 100 tonnes of cadmium were extracted annually. Exposed to air, the sulphide ores oxidized producing acid sulphate solutions. The released Cd caused maximum damage about 40 km downstream the Jinzu River where the contaminated water was used for the irrigation of rice fields. In the reducing environment of the rice fields, Cd precipitated as a little mobile sulphide. When the sediments dried up and the oxidation conditions changed, however, the Cd was released from the sulphide and subsequently bound to hydrous oxides of Mn and Fe or to carbonates and clay minerals. Cd in these forms could be fairly easily dissolved and could enter the foodchain depending on how long the sediment was dry. After a complicated travel, the Cd from the primary source through plants reached people who daily consumed approximately 300 - 400 mg Cd, i.e. twice the natural daily intake. Worst hit by the itai-itai disease were old women deficient in Ca, P and vitamin D.

In some areas in the Salamanca province in Spain, prostatic cancer is widespread. Having gradually ruled out most possible causes, researchers concluded that the only remaining possible risk factor is the occurrence of an environmental carcinogen.

vo forme pomerne málo mobilného sulfidu. Pri vysušení sedimentov zmenou oxidačných podmienok sa však Cd viazané v podobe sulfidu uvoľnilo a viazalo sa na hydratované oxidy Mn a Fe alebo na karbonáty či ílové minerály. Tieto formy umožňovali ľahšiu mobilizáciu do roztoku a vstup Cd do potravinového reťazca v závislosti od doby, po ktorú sa sediment vysušoval. Výsledkom komplikovanej cesty Cd z primárneho zdroja do rastlín bola skutočnosť, že postihnutí obyvatelia prijímali denne asi 300 až 400 mg Cd, čo predstavuje zhruba dvojnásobok prirodzeného týždenného príjmu. Chorobou itai-itai tu boli najviac postihnuté staršie ženy, u ktorých sa zistil deficit Ca, P a vitamínu D.

V niektorých oblastiach provincie Salamanca v Španielsku sa zistil nadmerný výskyt rakoviny prostaty. Po postupnom vylúčení väčšiny možných príčin sa konštatovalo, že jediným možným rizikovým faktorom musí byť prítomnosť niektorého z environmentálnych karcinogénov. Následne sa geochemickým prieskumom zistil extrémne vysoký obsah Cd v riečnych sedimentoch. Táto anomália nekorešpondovala s antropogénnou činnosťou, ale skôr s vysokým regionálnym obsahom Cd v materských horninách. Teda obsah Cd v pôdach vzniknutých na daných horninách, ako aj jeho obsah v podzemných vodách možno hodnotiť ako prirodzený geochemický rizikový faktor pre túto oblasť. Takými horninami môžu byť napr. čierne bridlice. Pôdy odvodené z nich potom odrážajú ich extrémne geochemické zloženie a obsah prvkov v úrode je v úzkom vzťahu s obsahom v týchto horninách s možnými následkami na ľudské zdravie u konzumentov plodín. Zaujímavá je napr. aj skutočnosť, že v 28 veľkých severoamerických mestách sa zistila veľmi výrazná spojitosť medzi úmrtiami na hypertenziu a aterosklerózu a koncentráciou Cd a Zn v ovzduší. Z aspektu karcinogenity Cd bude nutné ďalšie epidemiologické štúdium najmä v prípade neprofesionálnej expozície.

Cér

Cér je preskúmaný predovšetkým z farmakologického aspektu. Cerité soli sú málo rozpustné v porovnaní s ceričitými, a tým sú takto menej toxické. V Tomskej oblasti (bývalý ZSSR) sa v sedemdesiatych rokoch zistila pozitívna korelácia medzi rozšírením leukózy u detí a celkovým obsahom REE v pôdach. Je zaujímavé, že oxidy a hydroxidy REE sa vyznačujú katalytickými účinkami a niet dôvodov pochybovať o možnosti ovplyvnenia rôznych reakcií v živej bunke. Z novších výskumov (1992) v Nórsku sa zistila pozitívna korelácia rakoviny kože a iných malígnych melanómov s Ce, podobne u žien rakovina prsníka s týmto prvkom v geochemickom prostredí.

Kobalt

Kobalt je nevyhnutným prvkom pre ľudský organizmus. Jeho hlavný význam je v účasti na krvotvorbe. Kovový kobalt je jedovatý. Toxická úroveň pre človeka je 500 mg.deň⁻¹. Na druhej strane, deficit Co v geochemickom prostredí vyvoláva u ľudí avitaminózy. Existuje vzťah medzi chorobami štítnej žľazy a Co, najmä pokiaľ ide o pomer Co/I v geochemickom prostredí. Ruskí bádatelia zistili inverzný vzťah medzi obsahom Co vo vodách a pôde a zväčšenou štítnou žľazou u zvierat a človeka (bývalá Tatárska AZSR). Pri porovnaní geografického rozšírenia rakoviny a biogeochemických provincií je nápadná zhoda medzi rozšírením rakovinových chorôb a chorôb štítnej žľazy. Taktiež vychádza, že územia s maximálnou úmrtnosťou na rakovinové choroby sú zároveň provinciami Mo toxikóz, resp. prejavov deficitu Co a Cu.

Chróm

Chróm v ľudskom tele sa zistil vo veľmi malom množstve a zdá sa, že má svoju významnú biologickú úlohu. V toxikológii sa najviac pozornosti venuje zlúčeninám Cr⁶⁺. Toxická úroveň pre človeka je 200 mg.deň⁻¹ a letálna dávka 3 g.deň⁻¹. Cr patrí k prvkom, o ktorých sa predpokladá, že majú priaznivý účinok na aterosklerózu. Závažné je tu zistenie, že tkanivá obyvateľov tých oblastí sveta, kde je výskyt aterosklerózy nízky, alebo kde táto choroba prakticky neexistuje, sú podstatne bohatšie na Cr než tkanivá obyvateľov, kde je rozšírenie choroby temer endemické. Známy je inverzný vzťah rozšírenia diabetes mellitus (cukrovka) k obsahu Cr. Ako príklad môže poslúžiť výskum realizovaný v roku 1970 v indiánskej rezervácii Pima v Arizone, vyznačujúcej sa značným rozšírením diabetes. Rastlinná potrava vypestovaná v rezervácii a tvoriaca značnú časť stravy Indiánov bola výrazne deficitná na Cr. Medzi najzávažnejšie zdravotné účinky Cr patrí jeho karcinogenita, spravidla však ide o profesionálnu expozíciu. V súvislosti s rôznou toxicitou Cr vo vzťahu k jeho mocenstvu možno uviesť zaujímavý prípad týkajúci sa pôd. Obsah Cr v pôde sa pohybuje v širokom rozmedzí, od stopového množstva do hodnôt okolo 250 mg.kg⁻¹. Najvyššia hodnota bola doteraz zaznamenaná v Puerto Rico, až 5,23 %. Pretože Cr je v tejto pôde prítomný prevažne vo forme Cr³⁺, teda vo forme relatívne málo vstrebávanej rastlinami, je veľmi nepravdepodobné ohrozenie zdravia človeka i v prípade, že poľnohospodárske produkty, ktoré používa, boli vypestované v oblasti nadmerne kontaminovanej Cr.

Meď

Meď patrí medzi prvky, ktoré sú pre človeka na jednej strane esenciálne, na druhej strane potenciálne toxické. Z aspektu profesionálnej expozície nie je významná, ale pri vystavení pracovníkov parám alebo jemným prašným aerosólom Cu môže vzniknúť horúčka z kovov. Toxická úroveň pre človeka je 250 mg.deň⁻¹. Cu patrí k prvkom, ktoré určite majú značný vplyv na vznik a vývoj chorôb krvného obehu. Je zaujímavé, že prevažná väčšina autorov zaznamenala pozitívnu koreláciu medzi koncentráciou tohto kovu v geochemickom prostredí a úmrtnosťou na rozličné choroby krvného obehu. Napríklad v šesťdesiatych rokoch sa zistilo, že severoamerické mestá vyznačujúce sa veľkou úmrtnosťou na aterosklerózu a choroby spojené s vysokým krvným tlakom sú zásobované pitnými vodami s vyššou koncentráciou Cu než mestá charakterizované nízkou úmrtnosťou. Podobná závislosť sa zistila v 95 metropolitných oblastiach USA v prípade koronárnych srdcových chorôb. Na druhej strane, z aspektu ďalšieho média geochemického prostredia je závislosť opačná. Príklad v Georgii sa okresy s vysokou úmrtnosťou na kardiovaskulárne choroby vyznačujú pôdami s nižšou koncentráciou Cu v porovnaní s okresmi ukazujúcimi nízku úmrtnosť. Zatiaľ sa nedá preukázať, či vznik

Follow-up geochemical survey found extremely high Cd contents in the local fluvial sediments. The Cd anomaly was related to high regional Cd values in parent rocks rather than to human activity. For this reason, Cd contents in soil developed on such rocks as well as Cd contents in ground water can be regarded in this area as a natural geochemical risk factor. Such parent rocks include for instance black shales as soils derived from them have an extreme geochemical composition which controls elemental contents in crops which in turn hurt human health. Another interesting fact is the association between atherosclerosis and hypertesia deaths on the one hand and Cd and Zn concentrations in the atmosphere on the other hand in 28 big cities in northern Africa. The carcinogenic effects of Cd, mainly Cd-related nonoccupational diseases, will require further epidemiological studies

Cerium

Cerium has been studied mainly from a pharmacological point of view. Freevalent cerium salts are poorly soluble in comparison with tetravalent ones and therefore are also less toxic. In the Tomsk area in the former USSR, a positive correlation was found in the 1970s between the incidence of leucemia of children and the total REE content in soil. It is worth mentioning that REE oxides and hydroxides have catalytic effects and we have every reason to believe that they can influence various reactions in living cells. Recent research in Norway (1992) has found a positive correlation of skin cancer and other malignant melanomas with Ce, as well as that of women's breast cancer with this element in the geochemical environment.

Cobalt

An essential element for human organism, cobalt is needed mainly for blood production. Metallic cobalt is toxic. A toxic dose for man is 500 mg per day. On the other hand, Co deficiency in the geochemical environment causes lack of vitamins of humans. There is a relationship between diseases of thyroid gland and Co, but mainly the Co/I ratio in the geochemical environment. Russian researchers have found an inverse relationship between the Co contents in water and soil and the incidence of enlarged thyroid gland of animals and humans in the former Tartar Autonomous Soviet Union Republic. A comparison of the geographic distribution of cancer with biogeochemical provinces reveals a high correlation between the occurrence of cancer and thyroid-gland diseases. It is also obvious that areas with the highest cancer-related mortality also have a high incidence of Mo poisoning and manifestations of Co and Cu deficiency.

Chromium

Small amounts of chromium have been found in the human body where it probably plays an important biological role. Toxicology pays most attention to Cr⁶⁺ compounds. A toxic dose for man is 200 mg per day and a lethal daily dose amounts to 3 g. Cr is likely to have curative effects on atherosclerosis. This assumption is supported by the fact that human tissues in areas with a low incidence or with virtually nonexistent atherosclerosis contain much more Cr than those in areas where this disease is almost endemic. The inverse relationship between the incidence of diabetes mellitus and Cr content is also known. The case is exemplified by research carried out in 1970 in the Pima Indian reservation in Arizona where diabetes is considerably widespread. Vegetable food grown in the reservation which accounts for a substantial part of the local Indians' diet is strongly deficient in Cr. Chromium's most grave health feature is that it causes cancer, though mostly only as an occupational disease. Cr toxicity depends on its valence as is illustrated by the following example. The Cr content in soil varies greatly from traces to 250 mg.kg⁻¹. The highest value of as much as 5.23 % has been noted in Puerto Rico. The mostly trivalent Cr in this soil is taken up by plants only in small amounts and therefore is highly unlikely to put human health in danger even when farm products have been grown on this extremely contaminated soil.

Copper

Copper is an essential, but also potentially toxic element for man. Occupational exposure is not important, but still personnel exposed to copper fumes or fine roasting aerosols may develop metallic fever. A toxic level for man is 250 mg Cu per day. Cu surely has a considerable effect on the contraction and development of blood-circulation diseases. It is worth mentioning that most authors have noted a positive correlation between the Cu concentration in the geochemical environment and mortality related to various blood-circulation diseases. In the 1970s, it was found out that North American cities with a high atherosclerosis- and blood-pressure-related mortality were supplied with drinking water containing more Cu than water for cities with a low mortality. A similar relationship was noted in 95 US metropolitan areas between Cu in water and coronary and heart diseases. However, the relationship in another medium of the geochemical environment is just the reverse. For instance, districts in Georgia with a high mortality related to cardiovascular diseases typically have soils with lower Cu concentrations than districts with a lower mortality. For the time being, it is not known whether cancer is contracted due to the deficiency or surplus of Cu. It has been proved, however, that the deficiency or surplus of Cu in the organism is controlled, in addition to internal factors, also by the presence of Ca, Mo, S a Pb in the geochemical environment, e.g. Cu deficiency may result from the surplus of Ca and Pb in the environment. Cu deficiency and/or limited availability of Cu for organisms may be caused by the excessive use of nitrogen fertilizers. The surplus of Pb in organs combined with Cu deficiency may result from the surplus of Ca, Mo, SO₄²⁻, and probably also Co. Three of the involved elements (Pb, Mo, Cu) are known or suspected carcinogens. Cu deficiency of children causes anaemia, whereas a high Cu concentration in the environment is toxic.

rakovinových chorôb je dôsledkom deficitu alebo nadbytku Cu. Je však dokázané, že o deficite alebo nadbytku Cu v organizme rozhoduje prítomnosť Ca, Mo, S a Pb v geochemickom prostredí (pochopiteľne, okrem vnútorných faktorov), napr. deficit Cu môže byť vyvolaný nadbytkom Ca a Pb v prostredí. Príčinou nedostatku Cu, resp. nedostupnosti Cu pre organizmy môže byť nadmerné používanie dusíkatých hnojív. Na druhej strane, nadbytok Pb v orgánoch za súčasného deficitu Cu môže byť vyvolaný nadbytkom Ca, Mo, SO_4^{2-} a zrejme aj Co. Ako je známe, tri zo zúčastnených zložiek sú preukázateľnými alebo predpokladanými karcinogénmi (Pb, Mo, Cu). Deficit Cu spôsobuje anémiu u detí, vysoká koncentrácia Cu v prostredí je príčinou rozličných Cu toxikóz.

Fluór

Fluór je z hľadiska ekotoxikológie dosť ojedinelý prvok. V malom množstve je prítomný v tele živočíchov i v tele rastlín. Zdá sa však, že pre samotný život nie je nevyhnutný a jeho biologické, resp. biochemické účinky sú významné. Chronická otrava fluoridmi sa nazýva fluoróza. Profesionálna expozícia, ku ktorej dochádza predovšetkým pri spracovaní kryolitu na hliník, vedie k rôznym poruchám: žalúdočné poruchy, osteoskleróza, útlm krvotvorby v kostnej dreni a porušenie zubnej skloviny. Neprofesionálne vzniká dlhodobým používaním pitnej vody, ktorá obsahuje viac ako 1,5 mg.l⁻¹ F (STN 757111 udáva limit pre F⁻ 1,5 mg.l⁻¹), alebo tam, kde sú ložiská kryolitu. V literatúre sa udáva jeho toxická úroveň pre človeka na 20 mg.deň⁻¹, letálna dávka na 2 g.deň⁻¹. Vplyv rôzneho obsahu fluoridov v pitnej vode na zdravie udáva nasledujúci prehľad:

Koncentrácia fluoridu mg.l ⁻¹	Vplyv na zdravie
0	obmedzený rast a plodnosť
0 – 0, 5	zubný kaz
0,5 – 1,5	podporuje zdravé zuby
1,5 – 4,0	zubná fluoróza (škvrnitosť zubov)
4,0 – 10,0	zubná fluoróza, fluoróza kostí (bolesti chrčtice a krčných stavcov)
> 10,0	fluoróza spôsobujúca ochromenie

Pri nízkej koncentrácii pod 0,5 mg.l⁻¹ celkového F teda vzniká zubný kaz (karies), kým pri vyššej koncentrácii chronickej expozície vzniká zubná fluoróza (okolo 2 mg.l⁻¹) alebo fluoróza kostí (okolo 4 mg.l⁻¹). Vysoká koncentrácia F v pitnej vode sa dáva do súvisu i s rakovinou (pozri Marshall, 1990). Na začiatku 50. rokov v USA a v Európe sa pridával F do zubnej pasty a fluoridovali sa verejné vodné zdroje do koncentrácie okolo 1 mg.l⁻¹, čo znížilo výskyt zubného kazu viac ako o 50 %. Primárny výskyt fluoridov je všeobecne viazaný s vulkanickou aktivitou (vysoký obsah najmä vo vulkanických sklách), geotermálnymi fluidami a granitoidnými horninami. Termálne vody s vysokým pH majú obvyčajne vysokú koncentráciu fluóru. Príkladom spojitosti obsahu F v pitnej vode a zubných chorôb možno uviesť pomerne dosť. Napríklad v Rumunsku v oblastiach s vodami obsahujúcimi 0,07–0,455 mg.l⁻¹ F⁻ boli zubné kazy zaznamenané u 45–47 % školákov, v územiach s vodami obsahujúcimi 0,411–0,998 mg.l⁻¹ F⁻ bol výskyt zubného kazu len u 9–15 % detí. V mnohých rozvojových krajinách bola vysoká koncentrácia F opísaná v spojení s riftovými zónami, vulkanickými horninami a granitoidnými (chudobnými na Ca) podložnými horninami. Výskyt zubnej a kostnej fluorózy v oblastiach východnej a južnej Afriky sú viazané na región vulkanitov východného afrického riftu. Fluoróza v severnej Tanzánii je spôsobená používaním vysoko fluorovanej vody (s viac ako 10 mg.l⁻¹ F⁻) a používaním tzv. „magadi“ ako soli (inkrustácia Na-hydrogénuhličitanu, ktorý obsahuje okolo 1 000 mg.kg⁻¹ fluoridu). Vo fosfátonosných oblastiach severnej Afriky (Maroko, Alžír) je často indikovaný gigantizmus alebo nanizmus zubov, modifikácie kostry atď. Epidemiologický výskum osteoporózy sa realizoval v Severnej Dakote v dvoch oblastiach charakterizovaných rôznym obsahom F v pitných vodách. Zistilo sa, že výskyt zníženej hustoty kostí je vyšší v oblasti s nízkym obsahom F v pitných vodách, a to u oboch pohlaví. Pokiaľ ide o kardiovaskulárne choroby, epidemiologickým výskumom urobeným v Texase v oblastiach s nízkym a vysokým obsahom F v prostredí sa zistila významná diferenciacia – nižšia úmrtnosť na srdcové záchvaty v oblasti s vysokým obsahom F v prostredí. Podobná negatívna korelácia medzi koncentráciou F vo vodách a úmrtnosťou na choroby krvného obehu sa zistila v Anglicku.

Železo

Železo je biologicky značne významný prvok. Z toxikologického aspektu však pre svoju malú toxicitu nezaujíma také miesto, ktoré by bolo adekvátne jeho významu. Z dôvodu nízkej toxicity Fe medicínsko-geochemické štúdie sú zamerané najmä na sledovanie jeho deficitu v prostredí. Tak je to napríklad na Floride, kde v územiach s pôdami chudobnými na Fe boli zaznamenané početné prípady anémie miestnych obyvateľov. Aj rastliny pestované na takýchto pôdach majú veľký deficit železa. Denný príjem Fe predstavuje u obyvateľov sídliaich v týchto lokalitách 1,2 mg (na porovnanie denný príjem obyvateľov žijúcich na pôdach bohatých na Fe je 16,0 mg). Zaujímavé je aj zistenie z experimentálnych údajov, že rakovinové ochorenia sú sprevádzané znížením obsahu Fe v jednotlivých orgánoch postihnutého organizmu.

Gálium

Gálium a jeho zlúčeniny sú relatívne ešte málo toxické. Ako stopový prvok v podzemných vodách vo vzťahu k ľudskému zdraviu a ochrane životného prostredia je klasifikovaný ako neesenciálny. Údaje o obsahu Ga relevantné pre medicínsku geochémiu nie sú známe.

Ortúť

Z dostupných biochemických údajov je známe, že toxický účinok Hg a jej zlúčenín je prevažne daný reakciou Hg iónu s SH⁻ skupinami biomolekúl a následnou zmenou

Fluorine

From an ecotoxicological point of view, fluorine is a rather exceptional element. Small amounts of F occur in animal and plant bodies. It seems that it is not essential for life, although its biological and biochemical effects are considerable. Chronic fluoride poisoning is referred to as fluorosis. Occupational exposure, largely cryolite processing for aluminium production, leads to various disorders: stomach disorders, osteosclerosis, inhibited blood production in bone marrow and defects in tooth enamel. Nonoccupational disorders develop due to prolonged drinking of water containing over 1.5 mg.l⁻¹ F (Slovak technical standard no. 757111 determines the maximum F limit of 5 mg.l⁻¹) or in the vicinity of cryolite deposits. A published toxicity dose for humans is 20 mg F per day, and a lethal dose is 2 g per day. Health impacts of various fluoride contents in drinking water are given below:

Fluoride concentration in mg.l ⁻¹	Health effects
0	limited growth and fertility
0 - 0. 5	dental caries
0.5 - 1.5	supports healthy teeth
1.5 - 4.0	dental fluorosis (stained teeth)
4.0 - 10.0	dental fluorosis, bone fluorosis (painful backbone and neck vertebrae)
> 10.0	fluorosis causing paralysis

Low concentrations below 0.5 mg.l⁻¹ of total F are responsible for dental caries, whereas chronic exposure to higher concentrations gives rise to dental fluorosis (about 2 mg.l⁻¹) or bone fluorosis (about 4 mg.l⁻¹). High F concentrations in drinking water are associated also with cancer (see Marshall 1990). In the beginning of the 1950s, approximately 1 mg.l⁻¹ F was added into toothpastes and into water from public sources and consequently the incidence of dental caries declined by 50 %. The primary occurrence of fluorides is generally associated with volcanic activity (high contents, notably in volcanic glass), hot-spring waters and granitoid rocks. Hot springs with a high pH are usually rich in fluorine. There is ample evidence about the association between the F content in drinking water and dental diseases. For instance, in Romania in areas with waters containing between 0.07 and 0.455 mg.l⁻¹ F dental caries affected 45 - 47 % schoolchildren, while in areas where waters contain 0.411 to 0.998 mg.l⁻¹ the incidence was a mere 9 -15 % schoolchildren. High F concentrations associated with rift zones, volcanic rocks and granitoid low-Ca basement, have been noted in many developing countries. The occurrences of dental and bone fluorosis in eastern and southern Africa are associated with volcanics of the East African rift. Fluorosis in northern Tanzania is caused by highly-fluoridated water (over 10 mg.l⁻¹ F⁻) and the use of so called magada instead of rock salt (Na-hydrogencarbonate incrustation containing about 1000 mg.kg⁻¹ of fluoride). Tooth gigantism or nanism, skeleton modifications, etc. are widespread in phosphate-bearing areas of northern Africa (Morocco, Algeria). An epidemiological research of osteoporosis carried out in North Dakota in two areas with different F contents in drinking water found out that lowered bone density of men and women alike was more widespread in the area with a low F content in drinking water. As for cardiovascular diseases, an epidemiological research in Texas in areas with low or high F contents, respectively, revealed that areas with high F contents in the environment had lower mortality due to heart attack. A similar negative correlation between the concentration of F in water and mortality due to blood-circulation diseases was identified in England.

Iron

Iron is a biologically highly essential element. From a toxicologic point of view, thanks to its low toxicity, only inadequate attention has been paid to it. Owing to the low toxicity of Fe, medicine-geochemical studies focus mainly on its deficit in the environment. For example, anaemia is widespread in Florida in areas with low-iron soils. Plants cultivated in such areas also have a high iron deficiency. Daily intake of residents of these low-iron areas is a mere 1.2 mg Fe compared to a 16.0-mg Fe intake of residents of areas with iron-rich soils. It is worth mentioning that cancer is accompanied by declining Fe contents in respective organs.

Gallium

Gallium and its compounds are relatively little toxic. As a trace element in ground waters it is considered nonessential for human health and environmental protection. No data on Ga contents relevant for medicine geochemistry are available.

Mercury

Available biochemical data indicate that the toxic effects of Hg and its compounds are caused primarily by the reaction of a Hg ion with SH⁻ groups of biomolecules and by a consequent change in the permeability of cell membranes and hurt intracellular enzymes. The toxicity has three levels depending on the chemical form of mercury and descends in the following order: Hg alkyls (mainly CH₃Hg⁺)> fumes of metallic mercury >Hg²⁺, salts and phenyl and metoxi Hg-salts. A toxic dose for man is 0.4 mg Hg a day and a lethal daily dose amounts to 150 - 300 mg Hg. Acute exposure affects mainly lungs, whereas chronic mainly one brain.

Hg is released into the environment as fumes of metallic Hg or as volatile organic compounds (Hg alkyl compounds) or as fairly soluble inorganic Hg compounds. Mining releases into the environment 8.4 x 10⁹ g Hg a year. Dust in mine workings in Hg-rich rocks contains up to 5 mg/m³. Hg in uncontaminated soils originated from the weathering of parent rocks or degassing and thermal activity around mineralized and volcanic areas.

permeability bunkových membrán a poškodením vnútrobunkových enzýmov. Toxicita sa prejavuje v troch úrovniach v závislosti od chemickej formy prvku a klesá v nasledujúcom poradí: alkyl Hg (najmä CH_3Hg^+) > pary kovovej ortuti > Hg^{2+} soli a fenyl a metoxi Hg soli. Toxická úroveň pre človeka je $0,4 \text{ mg.deň}^{-1}$, $150\text{--}300 \text{ mg.deň}^{-1}$ predstavuje letálnu dávku. Pri akútnej expozícii sú kritickým orgánom pľúca, pri chronickej mozog.

Do životného prostredia môže Hg vstupovať vo forme pár kovovej Hg alebo po transformácii na prehavé organické zlúčeniny (alkyl zlúčeniny Hg) či lepšie rozpustné anorganické zlúčeniny Hg. Banskou činnosťou sa do prostredia dostáva ročne $8,4 \cdot 10^9 \text{ g Hg}$. Pri ťažbe hornín bohatých na Hg dosahuje koncentrácia v banskom prachu až 5 mg/m^3 vzduchu. Hg v neznečistených pôdach vzniká zo zvetrávania materských hornín alebo z odplynenia a termálnej aktivity zvyčajne okolo zrudnených a vulkanických oblastí.

V oblastiach so zvýšeným obsahom Hg v geochemickom prostredí sú značne rozšírené choroby štítnej žľazy, a to aj v tých prípadoch, ak je koncentrácia jódu v prostredí dostatočná, dokonca nadbytočná. Príčinou endémie nie je teda deficit jódu, ale blokovanie jódu ortuťou. Tento prípad bol opísaný z oblasti Hg zrudnenia Aktaš v Gornoaltajskej autonómnej oblasti bývalého ZSSR. Je možné, že podobná závislosť medzi koncentráciou Hg a I v prostredí a rozšírením strumy existuje aj na východnom Slovensku. V Japonsku boli v roku 1950 zaznamenané dva prípady (Minamata a Niigata), keď viac než 168 osôb ochorelo a 52 zomrelo na následky požitia rýb zamorených Hg. Možno povedať, že k poškodeniu ľudského zdravia ortuťou dochádza najmä cestou industriálnej kontaminácie životného prostredia. Priamy geochemický vplyv môže byť asociovaný so selénovým antagonistickým mechanizmom.

Draslík

Tetno prvok je prakticky netoxický. Dospelý človek obsahuje približne 145 g K , z čoho viac ako 90 % je viazaných vnútrobunkovo. Pretože K sa zistil vo väčšine potravy živočíšneho a rastlinného pôvodu, jeho deficit je veľmi zriedkavý. Pre všetky organizmy je esenciálnym prvkom. Nie je známy vzťah medzi geochemickou distribúciou K, resp. jeho biopristupnosťou a ľudským zdravím, okrem jeho možného ochranného vplyvu na hypertenziu vyvolanú sodíkom. V literatúre sa uvádza aj niekoľko prípadov deficitu draslíka v ľudskom tele (hypokalaémia) v spojení s ingesciou veľkého množstva pôdy (užívanie pôdy – geofágia). Pri výskume vzťahov niektorých zložiek pitných vôd k náhlým úmrtiam v Severnej Karolíne, kde sa niektoré okresy vyznačujú značne vysokou úmrtnosťou na aterosklerózu, sa zistilo, že tieto úmrtia sa na celkovej úmrtnosti na túto chorobu podieľajú 54,1 %. Náhle úmrtia na aterosklerózu vykazujú pozitívnu koreláciu s koncentráciou K v pitných vodách. Predpokladalo sa, že vysoká koncentrácia K vo vodách môže byť ukazovateľom prítomnosti niektorých stopových prvkov s toxickým potenciálom, a teda pozitívna korelácia zistená medzi jeho koncentráciou vo vode a náhlymi úmrtiami ukazuje na možnosť intoxifikácie stopovými prvkami. Draslík sa pokladal za ukazovateľa prítomnosti a koncentrácie Li, Cd, Zn a NO_3 vo vodách. Pozoruhodné je, že v Severnej Karolíne vysoká koncentrácia K v pitných vodách súhlasí s областami výskytu močarín a rašelinísk, t. j. všeobecne so zle odvodňovanými областami.

Lítium

Celkový účinok lítneho iónu, t. j. účinku centrálnemu nervstvu, sa využíva aj liečebne. Toxický môže byť vo veľkých dávkach. Toxická úroveň sa udáva na 200 mg.deň^{-1} . Li v nadbytku sa nachádza v pôdach odvodených priamo z vyvetrených hornín bohatých na Fe-Mg minerály a v pôdach na sedimentárnych horninách bohatých na ťavé minerály a sludy. Zistilo sa, že denný príjem Li pitnou vodou prevyšuje príjem potravou. V tejto súvislosti je významné, že spojitost medzi deficitom Li v pitných vodách veľkých amerických miest a stupňom úmrtnosti na aterosklerózu potvrdili viacerí autori. Ukázalo sa, že koncentrácia Li v pitných vodách 25 severoamerických miest s vysokým stupňom úmrtnosti je významne nižšia než v pitných vodách 25 miest vyznačujúcich sa nízkou úmrtnosťou. Vyslovila sa domnienka, že Li môže mať pre ľudský organizmus „ochranné“ vlastnosti v takých dávkach, ktoré zodpovedajú množstvu Li prijímaného predchodcami človeka z morskej vody. Úroveň obsahu Li v pitných vodách severoamerických miest vyznačujúcich sa najnižšou úmrtnosťou na aterosklerózu sa totiž blíži ku koncentrácii tohto prvku v morskej vode. Poukázalo sa aj na nutnosť pri sledovaní spojitosti medzi charakterom pitných vôd a úmrtnosťou na aterosklerózu venovať pozornosť deficitu Li. V juhozápadnej časti kutnohorského okresu bol v jednej obci zaznamenaný pozoruhodne vysoký počet prípadov svalového ochorenia myasténie (choroba svalov prejavujúca sa nadmernou únavou). V susednej obci bol zaznamenaný len jeden diagnosticky nevyjasnený prípad tejto choroby. Príčiny choroby nie sú známe, najčastejšie sa uvažovalo o vírusovom pôvode. V roku 1976 sa realizoval výskum chemického zloženia pitných vôd používaných obyvateľmi oboch osád. Pitné vody používané obyvateľmi osady s vysokým výskytom myasténie sa od pitných vôd používaných v nepostihnutej oblasti okrem iných parametrov líšili nižšou koncentráciou Li a vyššími hodnotami pomeru K/Li.

Horčík

Horčík je biogénny prvok nevyhnutný pre život. Z toho potom vyplýva aj vysoká hodnota letálnej dávky, napr. pri MgCl_2 je pre potkana LD_{50} až $2\,800 \text{ mg.kg}^{-1}$. Drobné poranenia spôsobené Mg majú sklon k ťažkým zápalom, prach pôsobí dráždivo na sliznicu. Vzťah geochemickej distribúcie Mg v pitných vodách k úmrtnosti na kardiovaskulárne choroby je rovnaký ako v prípade vápnika. Je niekoľko dôkazov, že geochemická dostupnosť Mg môže priamo vplyvať na jeho obsahovú úroveň v ľudských tkanivách. To priamo podporuje predpoklad, že geochemia Mg môže mať vzťah k chorobám ľudí. Jeho deficit sa spája s patogenézou rakoviny a táto skutočnosť bola dokázaná experimentálne na zvieratách i epidemiologicky u človeka. Už výskumy v tridsiatych rokoch poukazovali na fakt, že príčinou nadmerného rozšírenia rakoviny je nedostatok Mg v geochemickom prostredí. Napríklad vo Francúzsku všetky oblasti

In areas with increased levels of Hg in the geochemical environment, thyroid gland diseases are widespread even if iodine concentration in the environment is adequate or excessive. The endemic disease is caused by the presence of mercury rather than by iodine deficiency. Such a case has been described in the Aktaa area with Hg mineralization in the Gorno-Altay autonomous area of the former USSR. A similar relationship between Hg and I concentrations in the environment and thyroiditis incidence may exist in eastern Slovakia as well. In 1950, in two separate occasions (Minimata and Niigata), more than 168 people fell ill and 52 died after consuming Hg-poisoned fish. Hg geochemistry in relation to human health is controlled by industrial pollution. A direct geochemical effect may be associated with a selenium antagonistic mechanism.

Potassium

Potassium is virtually nontoxic. An adult man contains approximately 145 g K , of which more than 90 % is bound inside cells. Its deficiency is very rare, as K is present in most food of both animal and vegetable origin. It is an essential element for all organisms. No relation between the geochemical distribution of K and/or its bioaccessibility and human health has been noted, except for its possible inhibition of hypertension caused by sodium. Several cases were published of potassium deficiency in human body (hypokalaemia) as a result of the ingestion of a large amount of soil (geophagia). A research of the association between some substances in drinking water and sudden deaths in North Carolina, where some counties have a high atherosclerosis-related mortality, revealed that sudden deaths accounted for as much as 54.1 % of the total atherosclerosis deaths. Sudden atherosclerosis-related deaths display a positive correlation with K concentrations in drinking water. It was assumed that the high K concentrations in water may indicate the occurrence of some potentially toxic trace elements and therefore the positive correlation between the K concentrations in water and sudden deaths suggested poisoning with trace elements. K presumably indicated the presence and concentrations of Li, Cd, Zn and NO_3 in water. Interestingly, the high K concentrations in water in North Carolina are not associated with wetlands and peatbogs, i. e. generally poorly drained areas.

Lithium

The overall capacity of a lithium ion to attenuate the central nervous system is used in medicine. Large amounts of Li may be toxic. A toxic daily dose is 200 mg Li . Excessive amounts of Li occur in soils irrigated with water coming directly from igneous rocks rich in Fe-Mg minerals and in soils underlain by sedimentary rocks rich in clay minerals and micas. Man's daily intake of Li in water does not exceed that in food. Several authors confirmed the association between the Li deficiency in drinking water supplied to big American cities and atherosclerosis deaths. It turned out that the Li concentration in drinking water of 25 North American cities with a high mortality rate was much lower than that in 25 cities with a low mortality rate. It was concluded that Li ingested in the same amounts as was consumed by the ancestors of man from seawater may protect human health. The assumption was based on the fact that the Li level in drinking water of the North American cities with the lowest atherosclerosis-related mortality is close to the Li concentration in seawater. It was concluded that the research of the association between drinking-water character and atherosclerosis-related deaths should pay attention also to Li deficiency. A village in the NW-part of the Kutná hora district had a high incidence of the muscle disease myasthenia (abnormal weakness of muscles). In a neighbouring village there was only one man suffering from this disease of unclear diagnosis. The cause of this disease is unknown, but most speculations focused on viral origin. In 1976, the chemical composition of drinking water used by the residents of both villages was analysed. One of the differences identified was that the water in the village with a high myasthenia incidence had a lower Li concentration and a higher K/Li ratio.

Magnesium

Magnesium is a biogenic element essential for life. Consequently, its lethal doses are high, e.g. that for the rat LD_{50} is as high as $2800 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ MgCl}_2$. Minor injuries caused by Mg tend to develop serious inflammations, whereas Mg dust irritates mucous membranes. The relationship between the Mg geochemical distribution in drinking water and deaths from cardiocascular diseases is the same as that of calcium. Several pieces of evidence indicate that the geochemical availability of Mg may directly influence its content in human tissues. This supports the assumption that Mg geochemistry may have some relationship with human diseases. Mg deficiency is associated with cancer pathogenesis as was experimentally proved on animals and epidemiologically also on humans. As early as the 1930s, researches suggested that an excessive incidence of cancer is caused by the Mg deficiency in the geochemical environment. For example, all areas with low-Mg soils are characterized by a much higher cancer-related mortality rate than areas with soils richer in Mg. In an area west of the Vosges Mts. where soils are rich in Mg, mortality due to cancer was only a half of the mortality in areas with low-Mg soils east of the Vosges. Similar results confirming magnesium's anticarcinogenic effects were ascertained in Italy, Egypt and in the former USSR. It seems that the protective capacity of Mg (both direct and indirect) has been proved beyond doubt. Magnesium has recently been found to be an element of life.

Manganese

Manganese is essential for the biological functions of the human body. Mn toxicity depends on the valency of its compounds, the least toxic being Mn^{2+} salts. Chemical poisoning occurs only as occupational exposure. It attacks the central nervous system. Some data suggest that Mn plays an important role in atherosclerosis. Most workers have noted a negative correlation between the Mn concentration in the environment and deaths from diseases of the blood-circulation system. For example, districts in Georgia with a high mortality rate typically have lower Mn contents in soil and plants

s pôdami chudobnými na Mg sú charakterizované podstatne vyššou úmrtnosťou na rakovinu než územia s pôdami bohatými na Mg. V oblasti západne od Vogéz, kde sa vyskytujú pôdy bohaté na Mg, bola úmrtnosť na túto chorobu o polovicu nižšia než v oblasti východne odtiaľ, teda v území charakterizovanom pôdami chudobnými na Mg. Podobné výsledky týkajúce sa „antikarcinogénneho“ pôsobenia Mg v geochemickom prostredí sa získali v Taliansku, Egypte a bývalom ZSSR. Zdá sa, že o ochrannom pôsobení Mg (priamom či nepriamom) v prostredí nemožno pochybovať. Horčík sa najnovšie pokladá za „prvok života“.

Mangán

Mangán je nevyhnutný na chod biologických funkcií v ľudskom organizme. Toxicita je závislá od mocenstva Mn zlúčenín. Najmenej toxické sú soli Mn^{2+} . Chemické otravy sa vyskytli len v dôsledku profesijnej expozície s poškodením centrálného nervového systému. Niektoré údaje naznačujú, že významnú úlohu pri ateroskleróze má aj Mn. Väčšina autorov zaznamenala negatívnu závislosť medzi koncentráciou Mn v prostredí a úmrtnosťou na choroby krvného obehu. Napríklad v Georgii sú okresy s vysokým indexom úmrtnosti charakteristické pôdami a vegetáciou s nižším obsahom Mn než okresy s nízkou úmrtnosťou. Zaujímavá je aj nízka korelácia medzi koncentráciou Mn v atmosfére a úmrtnosťou na tieto choroby, opísaná v USA. Nadbytok Mn v prostredí býva príčinou traslavosti končatín a nedoslýchavosti, sprievodným javom je apatia a halucinácie.

Molybdén

Molybdén je nevyhnutný stopový prvok v ľudskom tele. Intoxikácia Mo sa u človeka pozorovala zriedka (napr. u baníkov a hutníkov v bývalom ZSSR profesijnou expozíciou – poškodenie CNS). Príjem Mo z pitnej vody a ovzdušia (okrem banských oblastí) je zanedbateľný. Ochranný účinok Mo na zubný kaz prvýkrát opísali v Maďarsku a na Novom Zélande. V ďalších epidemiologických štúdiách sa dokázalo, že deti žijúce v Anglicku v oblasti s vysokou prirodzenou hladinou Mo v pôde majú výrazne nižšiu chorobnosť na zubné kazy. Obdobné nálezy sa pozorovali v Kolumbii, Novej Guinei a Južnej Afrike. Vysoký obsah Mo v slabo odvodených pôdach (pH viac ako 6,5), ktorých materskými horninami boli molybdénovonosné bridlice (resp. súvisiace s lokálnym zrudnením), spôsobuje vyživovacie choroby domáceho prežúvavého dobytká. Považujú sa za typickú geochemickú a pôdnu črtu spojenú s týmto prvkom. V šesťdesiatych rokoch sa pozorovala vysoká chorobnosť na dnu v ohraničenej oblasti Arménska, kde pôda obsahuje 77 mg.kg^{-1} Mo. Podobne aj poľnohospodárske produkty a pitná voda mali vysoký obsah Mo. Potom celý denný príjem Mo dospelého človeka v tejto oblasti bol 10–15 mg oproti kontrolnej oblasti s 1–2 mg. Niektorí autori považujú Mo za karcinogén. Vzhľadom na chemickú povahu metabolizmu a nízku toxicitu molybdén nepredstavuje vysoké riziko pre populáciu.

Sodík

Ióny sodíka sú prakticky netoxické. Koncentrácia Na v pitných vodách sa dáva do súvisu s kardiovaskulárnymi chorobami. Dokonca bolo publikované zaujímavé zistenie, že jeho koncentrácia má rovnako tesný vzťah k úmrtnosti na kardiovaskulárne choroby ako koncentrácia Ca alebo Mg. Treba podotknúť, že táto závislosť je naozaj problematická, pretože laboratórne a klinické poznatky ukazujú na nepriaznivý vplyv tohto prvku na hypertenziu a srdcové zlyhanie. Zrejme tu ide o „interkoreláciu“, pretože Ca, Mg a Na reprezentujú hlavnú časť rozpustených minerálnych látok vo vode. Geochemické faktory však pri vysokom tlaku (hypertenzia) hrajú zrejme v patogenéze podradnú úlohu, pretože NaCl ako prídavok do jedla je známy už od dávnych čias. Niektoré druhy divej zveri si deficit Na vyrovnávajú požieraním pôd bohatých na tento prvok. Napríklad v prípade jeleňa v Colorade sa stanovila dávka medzi 8 až 30 g pôdy denne.

Nikel

Názory na esencionalitu a biogénosť niklu sa rôznia. Z toxikologického hľadiska je významná jeho karcinogenita (napr. tetrakarbonyl Ni, sírniky Ni) a možno predpokladať, že jeho zlúčeniny nesú určité riziko genotoxicity. V súvislosti s karcinogenitou Ni možno uviesť zaujímavý predpoklad vo vzťahu k azbestu. Účinok azbestu je prakticky všeobecne prisudzovaný mechanickej iritácii. Zhubné nádory vyvolané azbestom sa hojne vyskytujú nielen u baníkov ťažiacich azbest a ďalších profesií pracujúcich s ním, ale aj u obyvateľov sídlisk v blízkosti závodov spracúvajúcich túto surovinu. Považuje sa to za iritujúci účinok azbestových vlákien prítomných vo vzduchu. Karcinogénosť rôznych druhov azbestu je rôzna. Krokydolit ťažený v Južnej Afrike je v tomto smere účinnejší než chryzotil ťažený v Quebecu. Niektorí autori pokladajú za pravdepodobnejšie, že rakovinu osôb prichádzajúcich do styku s azbestom vyvoláva skôr prítomnosť Cr a Ni v ňom, než mechanické dráždenie. Niektoré azbesty totiž obsahujú Cr a Ni v množstve až do 0,1%, teda azbest hrá v procese karcinogenézy určitú pasívnu úlohu ako nosič. Pokiaľ ide o ďalšie choroby, možno poznamenať, že v územiach s vysokým fónom Ni v pôdach a vodách sú častým javom očné choroby a ekzémy.

Fosfor

Fosfáty sú relatívne neškodné. Vysoko toxická pre cicavce a ryby je však biela modifikácia a fosfán PH_3 . Dospelý človek obsahuje priemerne okolo 650 g P, z ktorého 80 % je kombinovaných s vápnikom v kostiach. Hoci sa predpokladá malá priama závislosť medzi geochemickou distribúciou P a ľudským zdravím, možno uviesť niekoľko poznatkov. Napríklad ľadvinové kamene sú zložené z Ca oxalátu alebo Ca oxalátu zmiešaného s Ca fosfátom. Vysoká chorobnosť na obličkovú litiázu (prítomnosť kamienkov) je známa v niektorých oblastiach s prevažne mäkkou vodou (napr. Coastal Plain na juhovýchode USA). V troch najväčších mestách Švédska (Malmö, Štokholm a Göteborg) sa pokúsili nájsť spojitost medzi úmrtnosťou na aterosklerotické srdcové choroby, ako aj iné degeneratívne srdcové choroby a koncentráciou Ca, Na, K, P a stopových prvkov v pôvodných a upravených pitných vodách. Pokiaľ išlo o obsah P, zistila sa pozitívna zá-

than districts with a low mortality. A low correlation between the Mn concentration in the atmosphere and mortality due to these diseases in the USA is noteworthy as well. Excessive Mn levels in the environment cause limb trembling, hearing defects accompanied with apathy and hallucinations.

Molybdenium

Molybdenium is an essential trace element in the human body. Mo poisoning of humans is rare (e.g. exposure to Mo hurts the central nervous system of miners and smelters in the former USSR). Mo intake from drinking water and the atmosphere is negligible except in mining areas. Molybdenium's role in dental caries prevention has been first described in Hungary and New Zealand. Further epidemiologic studies have proved that children living in England in an area with a high natural level of Mo in soil have more dental caries than children elsewhere. Similar observations have been made also in Colombia, New Guinea and South Africa. High Mo concentrations in poorly drained soils (pH above 6.5) whose parent rocks were Mo-bearing shales (or located close to a minor occurrence of Mo mineralization) cause nutrition diseases of domestic ruminant cattle. These diseases are regarded as a typical geochemical feature of Mo. In the 1960s, a high incidence of gout was noted in part of Armenia where soil contains as much as 77 mg.kg^{-1} Mo. Likewise, farm products and drinking water also had high Mo contents. The total daily intake of an adult in this area was 10 - 15 mg Mo in comparison with a mere 1 - 2 mg in another surveyed area. Some workers consider Mo as a carcinogen. Given its low toxicity and the chemical character of metabolism, molybdenium does not pose great hazards for man.

Sodium

Sodium ions are virtually nontoxic. Na concentrations in drinking water are associated with cardiovascular diseases. It has even been found out that Na concentration has the equally close relationship to deaths from cardiovascular diseases as Ca or Mg concentrations have. This relationship is really problematic because laboratory and clinical observations indicate the adverse effect of this element on hypertension and heart failure. An intercorrelation should probably be applied as Ca, Mg and Na make up the bulk of mineral substance dissolved in water. Geochemical factors, however, presumably play an insignificant role in hypertension pathology as NaCl has been added to food from times immemorial. Some wild animals compensate Na deficiency by eating soils rich in this element. For instance, the stag in Colorado eats between 8 and 30 g of soil a day.

Nickel

Views differ on nickel's biogenic role and on whether or not it is essential for human health. From a toxicological viewpoint, Ni is a carcinogen (e.g. Ni tetracarbonyl, Ni sulphides) and its compounds may be genotoxic. As for the carcinogenic properties of Ni, there is an interesting comparison with asbestos. The harmful effects of asbestos are almost always considered as a result of a mechanic irritation. Malignant tumours caused by asbestos commonly affect not only asbestos miners and other personnel working with it, but also residents living in the vicinity of plants processing asbestos. Asbestos-related diseases are caused by the irritating effect of asbestos fibres floating in the air. The carcinogenic impacts differ from one kind of asbestos to another, South African crocidolite being more harmful than chrysotile from Quebec. Some authors assume that cancer of persons exposed to asbestos is actually caused by Cr and Ni rather than by mechanical irritation. Some varieties of asbestos contain up to 0.1 % Cr and Ni, and therefore their carcinogenic role is only passive as a carrier of carcinogens. As for further diseases, eye diseases and eczemas are widespread in areas with high Ni background values in soils and water

Phosphorus

Phosphates are fairly harmless. The white variety and phosphane PH_3 , however, are highly toxic for mammals and fish. An adult man contains on average about 650 g P, 80 % of which is combined with calcium in bones. The direct relationship between the geochemical distribution of P and human health is presumably low, but still some examples can be given. For instance, kidney stones are composed of Ca-oxalate or Ca-oxalate mixed with Ca-phosphate. A high incidence of kidney lithiasis (kidney stones) occurs in some areas dominated by soft water (e. g. Coastal Plain in the southeastern USA). In Sweden's three biggest cities (Malmö, Stockholm, Göteborg), an attempt was made to find a relationship between Ca, Na, K, P and trace-element concentrations in natural and treated drinking waters and deaths related to atherosclerotic heart diseases and other degenerative heart diseases. A positive correlation was found between the P contents in treated drinking water and mortality of men aged 45 - 74 years due to the former diseases. Another example of interaction is the so called Kashin-Beck disease. It is endemic osteoarthropathy (precisely unidentified disease of joints and bones) which occurs in eastern Siberia and in some areas it is supposedly caused by Se deficiency. Recent researches, however, have revealed that Se deficiency is just one out of several causes. High concentrations of phosphates and Mn have been found in soil and drinking water in the endemic areas in eastern Siberia. The indirect effects of P on human health may also be significant as is suggested by its geochemical behaviour in soil similar to that of arsenic.

Lead

From a toxicologic point of view, lead has been studied relatively thoroughly. Most important are the chronic effects on personnel exposed to this element in numerous occupations (battery production, smelting, printing industry). The toxic effects of Pb have not been determined quite unambiguously as they give rise to a number of pathological processes and disorders. Pb affects metabolism, immunologic processes and, to a considerable extent, also blood formation. It has an adverse impact on the function of kidneys and nervous system. An important poisonous form of lead is its

vislosť medzi jeho koncentráciou v upravených pitných vodách a úmrtnosťou na prvé spomínané choroby u mužov vo veku 45–74 rokov. Iný príklad interakcie je tzv. Kashinova–Beckova choroba, čo je endemická osteoartropatia (bližšie neurčené ochorenie kĺbov a kostí), ktorá sa vyskytuje vo východnej Sibíri a niektorých častiach Číny a pripisuje sa deficitu Se. Ako sa najnovšie zistilo, tento deficit je len jedným z príčinných faktorov. V endemických oblastiach východnej Sibíri sa zistil ešte vysoký obsah fosfátov a Mn v pôde a pitnej vode. Významný môže však byť aj nepriamy vplyv P na ľudské zdravie, ako to napr. môže vyplývať z jeho podobného geochemického správania s As v pôdach.

Olovo

Olovo patrí medzi toxikologicky pomerne dobre preskúmané prvky. Najvýznamnejšie sú predovšetkým chronické účinky, ktoré sa vyskytujú pri možných kontaktoch s touto látkou v celom rade profesií (výroba akumulátorov, hutníctvo, polygrafický priemysel atď.). Toxický účinok Pb nie je celkom jednoznačný a prejavuje sa celým radom patologických procesov a porúch. Zasahuje do metabolismu, imunologických procesov a výrazne ovplyvňuje krvotvorbu. Nepriaznivo ovplyvňuje aj funkciu ľadvín a postihuje nervový systém. Dôležitou formou olova, ktorá môže byť príčinou intoxikácie, je jeho organická zlúčenina tetraetylolovo, pridávaná ako antidetonátor do benzínov. Toxická úroveň pre človeka je 1 mg.deň⁻¹, letálna dávka 10 mg.deň⁻¹.

Výskum geografického rozšírenia sklerózy multiplex urobený v Anglicku ukázal na zaujímavú spojitosť medzi rozšírením tejto choroby a obsahom Pb v geochemickom prostredí. V oblastiach so zvýšeným obsahom Pb v pôdach a vodách sa vyskytuje temer 3x vyšší počet prípadov ochorenia na sklerózu multiplex než v územiach s normálnou hodnotou pozadia. V niektorých oblastiach Arménska obsah Pb v zelenine a ovocí až 10x prevyšuje normálny obsah tohto kovu v porovnaní s rastlinnými produktmi z oblastí s obsahom Pb v pôdach na úrovni pozadia. V týchto oblastiach sú značne rozšírené nervové choroby, ktoré sa na celkovom počte chorôb podieľajú viac ako 20 % (bolesti hlavy, celková slabosť, bolesti v srdcovej oblasti atď.).

Vedci v Anglicku v šesťdesiatych rokoch zrejme ako prví vôbec naznačili, že príjem zvýšeného množstva Pb ľudským organizmom môže byť faktorom ovplyvňujúcim zvýšenie stupňa úmrtnosti na kardiovaskulárne choroby v oblastiach zásobovaných mäkkými pitnými vodami. Je skutočnosťou, že otravy vyvolané zvýšenou koncentráciou Pb v pitnej vode nie sú vzácnosťou, najmä v miestach, kde sa ešte stále používa olovené vodovodné potrubie. Tu dochádza k rozpúšťaniu Pb najmä mäkkými vodami. Analýzou pitných vôd v 95 najväčších metropolitných oblastiach USA sa zistilo, že existuje pozitívna korelácia medzi obsahom Pb v pitných vodách a úmrtnosťou na kardiovaskulárne choroby.

Veľmi zaujímavé je porovnanie obsahu Pb v kanadských pôdach s obsahom tohto prvku v pôdach niektorých anglických dedín vyznačujúcich sa mimoriadne vysokou úmrtnosťou na rakovinu (1967):

Lokalita	Počet vzoriek	Priemerný obsah vylúhovateľného Pb (v H ₂ SO ₄) mg.kg ⁻¹
Unicola area, Brit. Columbia	16	2
Cariboo area, Brit. Columbia	16	1
Princeton area, Brit. Columbia	14	2
Južná Manitoba	8	4
Južné Ontário	12	4
dedina v Gloucestershire, Anglicko	10	267
dedina v Derbyshire, Anglicko	9	406
Sampford Spiney, Devonshire	8	51

Rubídium

Rubídium prakticky nie je toxické. Jeho celkový obsah v dospelom ľudskom jedincovi 360 mg nasvedčuje tomu, že by mohol byť esenciálnym prvkom (v rôznych klasifikáciách sa uvádza ako pravdepodobne esenciálne pre zdravie). Takáto jeho funkcia sa doteraz nepotvrdila. Nie sú údaje o priamom vzťahu medzi obsahom Rb v geochemickom prostredí a ľudským zdravím. Zrejme má väčší význam pre rastliny než pre živé organizmy. Napríklad v popole rastlín niektorých oblastí Východného Zabajkalska je obsiahnuté až 0,8 % Rb, v popole listu *Salix glauca* rastúcej nad žilami pegmatitov sa zistilo 0,1 % Rb.

Antimón

Antimón sa svojimi toxickými účinkami prirovnáva k olovu. Je síce jedovatejší, no na rozdiel od Pb sa neakumuluje v organizme. Príznaky otravy (akútnej i chronickej) sa podobajú otrave arzénom. Soli trojmocného Sb sa stále používajú na liečenie niektorých tropických parazitických chorôb, aj keď sa predpokladá, že u takto liečených pacientov môže vzniknúť rakovina mechúra. Terapeutické dávky Sb o niekoľko rádov prekračujú množstvo prijímané človekom z prírodných zdrojov. Toxická úroveň pre človeka je 100 mg.deň⁻¹ Sb. Banskou činnosťou sa do životného prostredia dostáva ročne 75.10⁹ g Sb. Známe sú len otravy profesionálnou expozíciou, napr. inhalačnou cestou u baníkov v Maroku. Sulfidy sú v tejto súvislosti menej nebezpečné než iné zlúčeniny antimónu (kovový Sb > Sb³⁺ > Sb⁵⁺, podobne ako pri As). Za priaznivých podmienok Sb akumulujú rastliny. V kôre stromov rastúcich nad Sb ložiskom sa zistilo 0,4–4,5 mg.kg⁻¹ Sb. Takúto akumuláciu potvrdzuje aj zistená prítomnosť Sb v orgánoch lesnej zveri. Možno povedať, že za normálnych podmienok nevzniká nebezpečie príjmu Sb človekom. Na druhej strane však bola opísaná vysoká koncentrácia Sb v banských vodách (napr. výtok z bane na zlato Obnasi v Ghane 1,4 mg.l⁻¹).

Selén

Selén je esenciálny prvok pre väčšinu organizmov, v nadbytku však môže byť toxický. Akútne otravy Se sa podobajú otravám vyvolaným As. Inhaláciou SeO₂ v profesionálnej expozícii vzniká zápal priedušiek a pľúc. Zo zlúčenín Se sú toxikologicky opísané účinky sírnik selénatého a seleničitého pôsobiace na funkciu pečene. Esencialita a toxicita

organického zlúčeniny tetraetyl olova pridávaného do petroleja ako antidetonantu. A toxic dose for man is 1 mg Pb per day and a daily lethal dose is put at 10 mg.

Research of the geographic distribution of sclerosis multiplex in England revealed an important association between the distribution of this disease and the Pb content in the geochemical environment. In areas with an increased Pb content in soil and water, the incidence of sclerosis multiplex is three times that in areas with a normal Pb content. In some areas of Armenia with Pb-rich soils, the Pb content in vegetables and fruits exceeds ten times the normal content. These areas are considerably affected by nervous diseases (headache, overall weakness, heart pain, etc.) which account for over 20 % on the total number of diseases.

In the 1960s, English scientists were probably the first to note that an increased Pb intake by a human organism may lead to a higher mortality due to cardiovascular diseases in areas supplied with soft drinking water. Actually, poisoning caused by increased concentrations of Pb in drinking water is nothing extraordinary, notably where lead water pipes are still in use. Pb is readily dissolved mainly by soft water. Analysis of drinking water in the 95 biggest US metropolitan areas highlighted a positive correlation between the Pb content in drinking water and deaths from cardiovascular diseases.

A comparison of the Pb content in Canadian soils and that in some English villages with an extraordinarily high cancer mortality (1967) is very instructive:

Location	number of samples	average content of leached Pb (in H ₂ SO ₄) in mg.kg ⁻¹
Unicola area, British Columbia	16	2
Cariboo area, British Columbia	16	1
Princeton area, British Columbia	14	2
southern Manitoba	8	4
southern Ontario	12	4
village in Gloucestershire, England	10	267
village in Derbyshire, England	9	406
Sampford Spiney, Devonshire	8	51

Rubidium

Rubidium is virtually nontoxic. Its total content in an adult man of 360 mg suggests that Rb could be an essential element (in various classifications it ranks among elements probably essential for health). However, its essential function has not yet been confirmed. There are no data on a direct relationship between the Rb content in the geochemical environment and human health. It is presumably more significant for plants than for animals. For instance, plant ash in some areas in the Transbaikial region contains as much as 0.8 % Rb and ash of the leaves *Salix glauca* growing above pegmatite veins contains 1 % Rb.

Antimony

Antimony's toxic effects are similar to lead poisoning. Sb is more toxic, but, unlike lead, it does not tend to accumulate in organisms. Poisoning symptoms (acute and chronic alike) resemble those of arsenic. Trivalent Sb salts are still used to cure some tropical parasitic diseases although they supposedly can cause bladder cancer. Therapeutic doses of Sb are by several orders higher than those received by man from natural sources. A toxic level for man is 100 mg Sb per day. Mining adds into the environment 75 x 10⁹ g Sb annually. Sb poisoning is known only as an occupational disease, e.g. Sb inhalation by miners in Morocco. Sulphides are less toxic than other Sb compounds (native Sb, Sb³⁺, Sb⁵⁺, like As). Under favourable conditions, Sb is accumulated in plants. Tree bark from the site of an Sb deposit was found to contain 0.4 - 4.5 mg.kg⁻¹ Sb. This accumulation is confirmed by Sb levels found in organs of forest animals. Under normal conditions, the intake of Sb is not harmful to man. However, high Sb concentrations have been described in mine waters (e.g. water discharged from the Obnasi gold mine, Ghana contains 1.4 mg.l⁻¹).

Selenium

Selenium is an essential element for most organisms, but excessive levels of it are toxic. Acute selenium poisoning resembles that caused by As. When inhaled, SeO₂ causes bronchitis and pneumonia. As for Se compounds, toxicological effects of selenium disulphide and trisulphide on liver functions have been described. Se essential and toxic levels are very narrow: essential 0.1 - 2 mg.kg⁻¹ and toxic 4 mg.kg⁻¹ (for man 5 mg per day). The geochemical distribution and availability of Se have been affecting man since the days of Marco Polo who, in an 1295 account of his voyage from Venice to China, wrote that only animals that recognized and avoided poisonous plants survived in Asian highlands. Animals imported from elsewhere ate these plants and consequently lost their hoofs. They probably developed the disease alkalosis which causes vertigo of cattle. The disease is widespread in selenium-rich areas, such as Central plains in North America. Deformed cattle calves are frequently born in some farms situated in the selenium-bearing areas. As for Se effects on humans, some diseases of the gastrointestinal tract, skin hyperpigmentation, nail deformations, weakness, etc. are known to occur in selenium-bearing areas. A lesser effect of Se toxicity on human liver in these areas is explained by the fact that most Se in food comes from animal organs, meat and fish where Se is not so readily available as it is in plants and that human diet in these areas does not include much of vegetable products high in selenium. However, high Se levels in blood as well as a high incidence of newborn baby's deformations have been noted in areas of selenium-rich vegetation (South Dakota, Wyoming). High sickness rates and a high incidence of dental caries of children born and grown up in American cities located in a geochemical environment rich in Se are also evident. Some studies suggest that Se may also influence the incidence of cardiovascular diseases. This assumption is backed, among other facts, also by

Se má veľmi úzky rozsah úrovní: esenciálna úroveň 0,1–2 mg.kg⁻¹, toxická úroveň > 4 mg.kg⁻¹ (pre človeka sa udáva 5 mg.deň⁻¹). Geochemická distribúcia a dostupnosť Se ovplyvňovala človeka už od čias Marca Pola, ktorý vo svojej správe o ceste z Benátok do Číny v roku 1295 písal, že len určitá skupina zvierat, ktoré sa naučili vyhýbať jedovatým rastlinám na ázijských výšinách, prežila. Zvieratá importované z iných oblastí konzumovali tieto rastliny a strácali kopytá. Tak pravdepodobne reprezentuje formu choroby (alkalóza) spôsobujúcu závraty dobytky (jankovitost, strečkovanie), ktorá sa hojne vyskytuje v selénonosných oblastiach ako napr. na centrálnych planinách v Severnej Amerike. Je zdokumentovaný vysoký výskyt deformovaných mláďat dobytky na niektorých farmách situovaných v selénonosných oblastiach. Pokiaľ ide o vplyv na človeka, v selénonosných oblastiach boli opísané niektoré poruchy zažívacieho traktu, hyperpigmentácie kože, zmeny na nechtoch, únava atď. Menší vplyv toxicity Se na ľudskú pečeň v takýchto oblastiach autori vysvetľujú faktom, že väčšina Se v potrave je odvodená z orgánov zvierat, mäsa a rýb, kde tento prvok nie je taký dostupný ako z rastlín a zrejme táto potrava nezahŕňala druhy rastlín s jeho vysokým obsahom. Boli však opísané vysoké úrovne Se v krvi ľudí z oblastí s vegetáciou bohatou na tento prvok, ako aj vysoký podiel novorodených deťoch deformácií (Južná Dakota, Wyoming). Evidentná je aj vysoká chorobnosť na zubné kazy u detí, ktoré sa narodili a vyrástli v amerických mestách lokalizovaných v geochemickom prostredí bohatom na Se. Niektoré výsledky štúdií naznačujú, že Se patrí k prvkom, ktoré môžu mať vplyv na rozšírenie kardiovaskulárnych chorôb. Porovnanie úmrtnosti na tieto choroby v Oregone a Južnej Dakote s priemernou koncentráciou Se v kravskom mlieku tento názor potvrdzuje:

Štát	Tvrdosť vody mg.kg ⁻¹	Úmrtnosť		Se v mlieku mg.l ⁻¹
		Kardiovasku – lárne choroby	Koronárne srdcové choroby	
Oregon	17	755,9	502,2	< 0,02
Južná Dakota	299	645,8	422,1	0,05

Na druhej strane, aj deficit Se v geochemickom prostredí, ktorý sa spravidla vzťahuje na obsah v pôde, spôsobuje závažné ochorenia. V roku 1935 bola opísaná tzv. choroba Keshan. Ide o endemickú kardiomyopatiu (bližšie neurčené srdcové ochorenie). Vyskytuje sa v provinciách Heiloujiang (kde je situovaný Keshan) a Jilin v sv. Číne. Endemické oblasti sú lokalizované od týchto dvoch provincií v zóne tiahnucej sa sz. smerom až po provincie Sichnan a Yunnan severne od Laosu a Vietnamu. V tomto pásme sa choroba Keshan vyskytuje vo väčšej alebo menšej miere v závislosti od vyššieho alebo nižšieho obsahu Se vo vode a pôde, principiálne v pahorkovitých a hornatých oblastiach s nadmorskou výškou viac ako 1 600 m. Deficitu Se v prostredí sa pripisuje aj Kashinova–Beckova choroba (pozri časť o fosfore). Úloha Se v procese karcinogenézy je viac-menej v štádiu skúmania na experimentálnej úrovni. Boli zaznamenané viaceré prípady rakoviny pľúc, kože, zažívacieho traktu, kostí atď. Zatiaľ sa nevie, či je to následkom nízkeho obsahu Se v geochemickom prostredí, alebo nízkeho pomeru Se k iným kovom (napr. As, Sb, Co, Cd, Cr, Pb). Experimentálne je potvrdené, že deficit Se môže spôsobiť vývoj nádorov v animálnych systémoch. Z ľudskej patológie je relevantná skutočnosť, že v pľúcnych tkanivách osôb, ktoré zomreli na zhubné choroby všeobecne, je podstatne nižší obsah Se než v týchto tkanivách u osôb, ktoré zomreli nešťastnou náhodou (173,1 oproti 292,0 mg.kg⁻¹ Se).

Pokiaľ ide o Slovensko, veľká časť našej populácie trpí skrytým nedostatkom selénu. Za optimálnu koncentráciu Se v plazme sa považuje hodnota okolo 100 mg.l⁻¹. Priemery koncentrácie Se v rôznych oblastiach Slovenska sa pohybovali v rozsahu 46–77 mg.l⁻¹, čím sa zaraďujeme ku krajinám s nízkym statusom Se. Nízke hladiny Se v krvnom sére boli zaznamenané u obyvateľov z okresov Dolný Kubín, Topoľčany a z Bratislavy. Tento stav odráža množstvo dostupného Se v pôde, ktoré sa zachytáva rastlinami a prakticky kopíruje uvedené skutočnosti (napr. veľmi nízky obsah Se v pôdach okresu Dolný Kubín). Teda status Se (množstvo Se v organizme) u populácie je primárne determinovaný geochemickým prostredím a jeho interakciou s nutričnými produktmi. Se je jednoznačným príkladom vzťahu medzi geochémiou a ľudským zdravím. Nepriaznivá situácia sa dá riešiť. V sedemdesiatych rokoch sa v krajinách ako Fínsko, Švédsko, Nórsko a Dánsko priemerný obsah Se v obilninách pohyboval v rozsahu 7–18 µg.kg⁻¹, čo radikálne riešili vo Fínsku selenizovaním pôd. V roku 1986 sa u nich obsah Se v pšenici zvýšil na 320 mg.kg⁻¹, u ľudí sa koncentrácia v plazme zvýšila na 105 µg.kg⁻¹.

Cín

Cín patrí medzi esenciálne prvky, v nadbytku je však toxický pre väčšinu biologických druhov. Toxická úroveň pre človeka je 2 g.deň⁻¹. Organické zlúčeniny Sn predstavujú pre človeka vyššie riziko (najmä pri profesijnej expozícii) než anorganické zlúčeniny, žiaľ, kontaminácia životného prostredia týmito zlúčeninami začína mať v poslednom čase čoraz väčší význam. Intoxikácie sú známe v dôsledku profesijnej expozície, resp. potravou kontaminovanou Sn (napr. kyslé ovocné šťavy z pocínovaných nádob). Priamy vzťah Sn v primárnom geochemickom prostredí k ľudskému zdraviu nebol exaktne opísaný. Zistil sa len nízky obsah Sn (okolo 0,1–1,5 µg.g⁻¹) vo väčšine ľudských tkanív, a to na úrovniach zodpovedajúcich geografickej lokalizácii vo vzťahu k jeho geochemickej distribúcii. Predpokladá sa, že v nadbytku je Sn karcinogénom. Výsledky sú zatiaľ na úrovni klinických výskumov (napr. v bývalom ZSSR sa zistilo, že obsah Sn v krvi chorých na rakovinu pľúc v porovnaní s krvou zdravých osôb je zvýšený). Skôr možno hovoriť o nepriamom vplyve Sn na životné prostredie, napr. koncentrácia 0,24 mg.l⁻¹ cínu zistená v riečnej vode pretekajúcej oblasťou ťažby Sn v jz. Anglicku.

the association between the incidence of cardiovascular deaths and the average concentration of Se in cow milk.

State	water hardness mg.kg ⁻¹	Death rate			Se in milk mg.l ⁻¹
		cardiovascular	coronar diseases	heart	
Oregon	17	755.9	502.2		< 0.02
South Dakota	299	645.8	422.1		0.05

On the other hand, Se deficiency in the geochemical environment, which largely results from low Se contents in soil, also causes serious diseases. In 1935, the so called Keshan disease was described. It is endemic cardiomyopathy (closely unidentified heart disease) widespread in the Heiloujiang (where Keshan is situated) j and Jilin provinces in NE China. The disease is endemic in a NW-trending zone stretching as far as the Sichnan and Yunnan provinces north of Laos and Vietnam. In this zone the incidence of the Keshan disease is governed more or less by the Se contents in water and soil, the disease being confined primarily to uplands and mountainous areas with altitudes over 1600 m. Se deficiency is presumably also responsible for the Kashin-Beck disease (see the part on phosphorus). Study of the role of Se in the carcinogenetic process is essentially in the experimental stage. It is known to have caused several cases of lung, skin, gastrointestinal tract and bone cancer. It is not known yet whether the diseases resulted from a low Se content in the geochemical environment or from a low ratio of Se to other metals, such as As, Sb, Co, Cd, Cr and Pb. Experiments have confirmed that Se deficiency may cause tumours in animal systems. As for human pathology, it is important that lung tissues of persons who died of various malignant diseases contain much less Se than those of people who died in accidents (173.1 versus 292.0 mg.kg⁻¹ Se).

Great part of Slovakia's population suffers from a hidden Se deficiency. The optimum Se level in plasma varies around 100 mg.l⁻¹, whereas the average concentrations in various regions of Slovakia ranged between 46 and 77 mg.l⁻¹, less than in most other countries. Low Se levels in blood serum occur in the Dolný Kubín, Topoľčany and Bratislava districts. This state reflects the amount of Se available in soil which is taken up by plants and corresponds to the above-mentioned facts (e.g. extremely low Se content in soil in the Dolný Kubín district). This implies that the amount of Se in human body depends primarily on the geochemical environment and its interaction with nutrient products. Se exemplifies the relationship between gchy and human health. The adverse situation can be solved. In the 1970s, cereals in Finland, Sweden, Norway and Denmark averaged between 7 and 18 g.kg⁻¹ Se. After soil selenization, the Se content in Finnish wheat increased to 320 mg.kg⁻¹ in 1986, and Se levels in plasma of Finns rose to 105 mg.kg⁻¹.

Tin

Tin is an essential element, but excessive amounts of it are toxic for all biological species. The toxic level for man is 2 g per day. Sn organic compounds (particularly when exposition is strong) are more detrimental to human health than inorganic ones. Sadly, the contamination of the environment with the former has increased lately. Sn poisoning occurs either as occupational disease or as poisoning with contaminated food or beverages, such as acid fruit juices from tin-plated containers. A direct relationship between Sn in the primary geochemical environment and human health has not yet been exactly investigated. The Sn contents in most human tissues are low (around 0.1 - 1.5 ug.g⁻¹), their levels corresponding to the geographical location and Sn geochemical distribution. Clinical investigations suggest that excessive amounts of Se are carcinogenic, e.g. blood of people suffering from lung cancer in the former USSR has been found to contain more Sn than that of healthy people. It is more appropriate to speak about tin's indirect effect on the environment exemplified by the 0.24 mg.l⁻¹ As found in the water of a river draining a tin-mining area in SW England.

Strontium

Small amounts of strontium occur in most human tissues, but the highest levels are in bones and teeth. Research focused on the deposition of radioactive ⁹⁰Sr in bones as a result of nuclear tests and accidents. Geochemical investigations are aimed at the geographic distribution of mining. The results of Sr surplus in the environment are exemplified by the extremely Sr-rich water in the Indian reservation Pima in Arizona which is responsible for a high incidence of diabetes. This, however, need not necessarily be the result of an increased concentration of a single element, but of a disturbed geochemical equilibrium caused mostly by the excessive concentration a single element. The Zeja area in the Amur region of the former USSR suffers from the rather widespread so called Urovs disease affecting animals and humans and causing skeleton deformations, joint and bone inflammation and eventually seriously crippling the patients. Its causes have not been explained reliably. Shortly before World War II the disease was linked with the demonstrated Ca deficiency in water. Later on it turned out that a similar Ca deficiency occurs also in areas where the Urovs disease is nonexistent. Researches after World War II have proven that the disease is caused by the disturbed ratio of Ca to other elements, notably Sr. As for strontium's association with blood circulation diseases, several authors have noted a negative correlation between the Sr concentration in the environment (in water, soil and vegetation) and deaths from cardiovascular diseases. The distribution of trace elements in cancer tissues in stomach was studied in the East Transbaikai region, a unique biogeochemical province characterized by a number of endemic diseases of animals and humans. The cancer tissues have been found to have increased Sr contents, mostly around 0.04 %, whereas the healthy tissues contained just around 0.02 % Sr.

Stroncium

Stroncium je prítomné v malom množstve vo väčšine ľudských tkanív, najviac je viazané v kostiach a zuboch. Predmetom záujmu je ukladanie rádioaktívneho ^{90}Sr do kostí, následok jadrových pokusov a havárií. Geochemický záujem je smerovaný na geografickú lokalizáciu banskej ťažby. Pokiaľ ide o choroby vyvolané nadbytkom stopových prvkov v prostredí z aspektu Sr, možno uviesť príklad pitných vôd v indiánskej rezervácii Pima v Arizone, vyznačujúcej sa značným rozšírením cukrovky. Tieto vody sú veľmi bohaté na Sr. Nemusí však vždy ísť len o jednoduchý účinok zvýšenej koncentrácie jedného prvku, ale o porušenie geochemickej rovnováhy, hoci rozhodujúcim faktorom je koncentrácia jedného prvku v nadbytku. V Zejskom rajóne Amurskej oblasti bývalého ZSSR je pomerne častý výskyt tzv. urovskej choroby postihujúcej zvieratá a človeka, ktorá spôsobuje zmeny na kostre, zápal kĺbov a kostí s konečným dôsledkom ťažkého zmrazenia. Príčiny nie sú spoľahlivo vysvetlené. Krátko pred 2. svetovou vojnou sa pôvod choroby prisudzoval preukázateľnému deficitu Ca vo vodách. Neskoršie sa však dokázalo, že podobný deficit Ca sa vyskytuje aj v iných územiach, ale prípady urovskej choroby tu zaznamenané neboli. Výskumom urobeným po 2. svetovej vojne sa dokázalo, že príčina choroby spočíva v narušenom pomere medzi Ca a inými prvkami, najmä však Sr. V súvislosti s chorobami krvného obehu viacerí autori zaznamenali negatívnu koreláciu medzi koncentráciou Sr v prostredí (vo vodách, pôdach a vegetácii) a úmrtnosťou na kardiovaskulárne choroby. Výskum rozšírenia stopových prvkov v rakovinových tkanivách žalúdka sa realizoval vo Východnom Zabajkalsku. Táto oblasť je svojráznou biogeochemickou provinciou charakterizovanou celým radom endemických chorôb zvierat a človeka. V rakovinových tkanivách sa zistil zvýšený obsah Sr (najčastejšie sa obsah pohyboval okolo 0,04 %, zatiaľ čo v zdravých tkanivách len okolo 0,02 % Sr).

Titán

Nachádza sa v stopových množstvách konštantne v živom organizme. Všeobecne sa pokladá za netoxický prvok. Jeho geochemická interakcia medzi litosférou/hydrosférou a biosférou závisí od sorpčných procesov a sčasti od chemickej špeciácie. Údaje o spojitosti geochemickej distribúcie Ti vo vzťahu k ľudskému zdraviu sú sporadické. Možno uviesť príklad z rovníkovej Afriky (spomínaný v súvisí s Be), týkajúci sa výskytu elefantiázy. Analýzou lymfatických uzlín chorých tkanív sa zistila prítomnosť mikročastíc, ktoré sa ďalej analyzovali rozličnými metódami. Z prvkov prevládali Al a Si s významným podielom Ti. Röntgenová difrakcia dokázala prítomnosť ackermanitu. Autori predpokladali, že tento minerál je patologickým faktorom v prípade tejto choroby. Materskými horninami pôd, na ktorých obyvateľstvo žije, sú zvetrané vulkanické horniny. O nich sa potom predpokladá, že sú všeobecnou prerekvizitou pre túto chorobu. Pokiaľ ide o úlohu Ti v procese karcinogenézy, v Ivanofrankovskej oblasti bývalého ZSSR sa zistila priama závislosť medzi úmrtnosťou na leukózy a lymfogranulomatózy (benígne – lymfogranulóm, tvorba uzlíkov) a obsahom Ti v pôdach. Zvýšená úmrtnosť sa zistila v územiach s pôdami vyznačujúcimi sa vysokou koncentráciou Ti a nízkym obsahom Mn.

Tálium

Tálium je výrazne toxický prvok pre väčšinu živých organizmov. Letálna dávka pre človeka je 600 mg.deň⁻¹. Niektoré zlúčeniny Tl majú teratogénne účinky. V Juhoslávii bol opísaný región s vysokým obsahom Tl, kde obsah v rastlinách vykazoval toxický efekt na hovädzí dobytok. Strava zo všetkých morských živočíchov v zálive Minamata v Japonsku (kde kontaminovaná morská voda spôsobila vážne choroby ľuďom konzumujúcim morské živočích – pozri Hg) obsahuje 0,08 mg.kg⁻¹ tália. Za normálnych podmienok by však nemala vzniknúť úroveň toxická pre človeka. Napríklad koncentračný faktor (obsah Tl v žalúdku/tkanive) pre losa a jeleňa sa udáva v rozmedzí 0,04–0,14 v svaloch a 14–22,7 v kostiach, z čoho vychádza malé nebezpečenstvo toxicity Tl pre človeka konzumujúceho jedlo z týchto zvierat. Samozrejme, takýto príjem Tl odráža jeho príslušný obsah v danom geochemickom prostredí. Najvyšší obsah Tl v pôdach USA je 5 mg.kg⁻¹. Ak rastliny rastúce na takýchto pôdach slúžia ako celková ľudská potrava a majú koncentračný faktor 10, potom „najhorší“ prípad, ktorý si možno predstaviť, je denný príjem tália 80 mg, t. j. cca 1 mg na kg živej váhy. Orálna toxicita pre človeka (LD₅₀) sa udáva 3 mg na kg živej váhy.

Vanád

Patrí medzi prvky, ktorých esencionalita nie je úplne preukázaná. Pre jeden druh môže byť esenciálny, kým pre ostatné organizmy môže byť toxický. Obvyklou bránou vstupu V do organizmu človeka je dýchací systém, v niektorých prípadoch môže vstúpiť aliméntárnu cestou prostredníctvom kontaminovanej potravy. Pretože koncentrácia vanádu v pôde, v pitnej vode a potrave je relatívne nízka, najdôležitejšou formou expozície tohto prvku je profesijná expozícia. Z aspektu chorôb krvného obehu viacerí autori potvrdili existenciu nedostatku vanádu v pitných vodách oblastí charakterizovaných vysokou úmrtnosťou na kardiovaskulárne choroby. Významné je experimentálne zistenie, keď aplikácia V mladým zdravým mužom vyvolala významné zníženie obsahu cholesterolu v sére. V tejto súvislosti možno uviesť pozitívny vplyv (i keď profesijnou expozíciou) vanádu, keď v sére 24 pracovníkov nachádzajúcich sa v dlhodobom a bezprostrednom kontakte s prachom obsahujúcim V (vo vanádových baniach na JZ Colorada) bol značne nižší priemerný obsah cholesterolu než v sére ľudí z tejto oblasti, ktorí neprichádzali do styku s týmto prvkom. Klinické údaje naznačujú aj možnú úlohu environmentálneho vanádu v procese karcinogenézy. Zistil sa jeho podstatne vyšší obsah v krvi osôb chorých na rakovinu žalúdka v porovnaní s krvou zdravých ľudí. Vanád je jedným z prvkov (ďalšie sú Mo, Be, As a Zn), ktorý vykazuje závislosť medzi koncentráciou v atmosfére priemyslových sídlisk a stupňom úmrtnosti na rakovinu pľúc.

Volfrám

Riziko expozície W vzniká predovšetkým v priemyselnej výrobe, z aspektu environmentálneho obsahu tohto prvku je veľmi nízke, resp. žiadne. Denný príjem profesionálne neexponovanej populácie sa pohybuje od 8 mg do 13 mg. V prípade laboratórnych zvierat neboli vyvolané sarkómy vpravením práškoveho W do stehenného svaly.

Titanium

Trace amounts of titanium are invariably found in living organisms. It is generally considered a nontoxic element. Its geochemical interaction between the lithosphere/hydrosphere and the biosphere depends on sorption processes and in part also on chemical speciation. Data on the association of Ti geochemical distribution with human health are scarce. It may be exemplified by the elephantiasis occurrence in equatorial Africa mentioned in the beryllium paragraph. Analysis of lymph nodes of ill tissues revealed the presence of microscopic particles which were further analysed by various methods. The elements in the tissues were dominated by Al and Si with a considerable proportion of Ti. X-ray diffraction identified ackermanite. The authors assumed that this mineral is the pathologic factor responsible for this disease. Soils in the area in question are underlain by weathered volcanics that are generally regarded as a prerequisite to this disease. As for titanium's role in the carcinogenesis process, a direct relationship has been found in the Ivano-Frankovsk area in the former USSR between deaths from leukosis and lymphogranulomathosis (benign lymphogranuloma, node formation) and the Ti contents in soil. Increased mortality has been noted in areas with soils high in Ti and low in Mn.

Thallium

Thallium is a strongly toxic element for most of living organisms. The lethal dose for man is 600 mg Tl per day. Some Tl compounds have teratogenic effects. High Tl contents in plants in a region in Yugoslavia had toxic effects on cows. All sea food from the Minamata bay in Japan (where contaminated sea water caused serious diseases of people eating sea food - see Hg paragraph) contains 0.08 mg.kg⁻¹ thallium. However, levels toxic for man should not be reached under normal conditions. For instance, a concentration factor (Tl contents in stomach/tissue) for the elk and red deer ranges between 0.04 - 0.14 in muscles and 14 -22.7 in bones indicating little Tl poisoning hazards for humans eating meat of these animals. Of course, the Ti intake reflects its content in the local geochemical environment. The highest Tl contents in soil in the USA reach 5 mg.kg⁻¹. If plants grown on these soils and used as human food have a concentration factor of 10, the worst-case scenario is a daily Tl intake of 80 mg or approximately 1 mg per kg of weight. Oral toxicity for man (LD50) is put at 3 mg per kg of weight.

Vanadium

It has not been proved convincingly whether or not vanadium is essential for health. It may be essential for one species and toxic for others. It usually enters human body by inhalation, but sometimes also in contaminated food. As V concentrations in soil, food and drinking water are relatively low, occupational exposure is more important than other kinds of exposure to V. As for blood-circulation diseases, several authors have noted V deficiency in drinking water in areas affected by a high cardiovascular mortality. It is worth mentioning that V experimentally administered to young healthy men resulted in a significant decline in the cholesterol content in serum. Occupational exposure to V can have beneficial effects on human health as exemplified by 24 workers exposed for a long time to vanadium-containing dust in vanadium mines in SW Colorado whose serum contained much less cholesterol than the serum other residents in this area unexposed to V. Clinical data suggest that V in the environment may play a role in the carcinogenic process since the blood of people suffering from stomach cancer contains much more V than that of healthy people. Vanadium is one of the elements (along with Mo, Be, As and Zn) whose concentration in the atmosphere of industrial centres displays association with lung-cancer deaths.

Tungsten

The hazards of W exposure are exclusively occupational ones, as the environmental contents of this element are very low or none. Aside for those with occupational exposure, the daily dose of man varies between 8.0 and 13.0 mg. W dust inserted into the thigh muscles of laboratory animals did not cause sarcomas.

Yttrium

Yttrium compounds are slightly toxic, their physiological effects being similar to those of lanthanoids. The toxicological effects of yttrium dust inhalation by laboratory animals have been described, but no effects on humans are known in practice. Some researchers speculate that the carcinogenic process could be triggered also by the catalytic effect of some, so far overlooked elements (including Y) in the geochemical environment. In the Toms area of the former USSR, a negative correlation has been noted between the incidence of children's leukosis and the contents of mobile Cu and total Ni in soils as well as a positive correlation between sickness rate and the total content of Y and REE oxides in soils. As far as yttrium and REE are concerned, this finding is not particularly interesting as Y, Zr and REE (Ce, Pr, Nd, Sm) oxides and hydroxides typically have a high catalytic efficiency. This fact is confirmed by an experiment which proved a considerably increased number of malignant tumours in laboratory animals that drank water with Y.

Zinc

Zinc is essential for most organisms, but excessive amounts of this element can be toxic. Its deficiency is responsible for slow healing of wounds, limited growth, etc. A Zn deficiency syndrome is endemic among young men in Iran and Egypt. Some authors assume that Y plays a role in carcinogenesis. The toxic dose for man is 150 - 600 mg Zn per day. The primary geochemical effect of Zn on man is not so evident as that of I, F or Se. A research in Georgia, USA revealed a higher incidence of cardiovascular deaths in counties with soils and vegetation high in Zn. In contrast, at the end of the 1960s it turned out that most patients suffering from atherosclerosis are deficient in Zn, but the geochemical implications of this element were not investigated. Much data suggest a possible role of Zn (together with Cd and Se) in the contrac-

Ytrium

Toxicita zlúčenín yttria nie je veľká, dosiahnuté fyziologické účinky sú podobné lantanoidom. V literatúre sa udávajú toxikologické účinky z inhalácie prachu v prípade laboratórnych zvierat, u ľudí účinky neboli opísané. Niektorí autori uvažujú o možnosti vyvolania karcinogénneho procesu i katalytickým účinkom niektorých doteraz neuvažovaných prvkov (okrem iných aj Y) v geochemickom prostredí. V Tomskej oblasti bývalého ZSSR sa zistila existencia negatívnej korelácie medzi rozšírením leukózy u detí a obsahom pohyblivej Cu a celkového Ni v pôdach a pozitívna korelácia medzi chorobnosťou a celkovým obsahom oxidov REE a Y v pôdach. Pokiaľ ide o REE a ytrium, toto zistenie je mimoriadne zaujímavé, pretože oxidy a hydroxidy REE (Ce, Pr, Nd, Sm), Y a Zr sa vyznačujú vysokou katalytickou účinnosťou. Tento fakt možno potvrdiť experimentálnym výsledkom, keď sa zistil výrazne zvýšený výskyt zhubných nádorov u laboratórnych zvierat, ktoré s pitnou vodou dostávali Y.

Zinok

Zinok je esenciálnym prvkom pre väčšinu organizmov, v nadbytku však môže byť toxický. Jeho nedostatok spôsobuje napr. zlé hojenie rán, malý vzrast atď. Endemický výskyt syndrómu nedostatku Zn bol opísaný u mladých mužov v Iráne a Egypte. Niektorí autori prisudzujú Zn určitú úlohu aj v karcinogéze. Toxická úroveň pre človeka je 150–600 mg.deň⁻¹. Primárny geochemický vplyv Zn na človeka nie je taký evidentný ako v prípade I, F alebo Se. Výskumom realizovaným v Georgii (USA) sa zaznamenala vyššia úmrtnosť na kardiovaskulárne choroby v okresoch s pôdami a vegetáciou bohatšou na Zn. Na druhej strane, koncom 60. rokov sa zistilo, že väčšina pacientov trpiacich na aterosklerózu vykazuje deficit Zn bez poukázania na geochemickú implikáciu tohto prvku. Existuje pomerne značný počet údajov o možnej účasti Zn (spolu s Cd a Se) pri vzniku a vývoji rakovinových chorôb. Anglickí autori zistili, že „rakovinové“ pôdy (t. j. pôdy, ktorých užívateľ zomrel na rakovinu) v Severnom Walese, Cheshire a Devonshire v porovnaní so zdravými, „nerakovinovými“ pôdami sa vyznačujú vyšším obsahom Zn. Zvýšená úmrtnosť na rakovinu (predovšetkým žalúdka) sa vo Veľkej Británii skutočne veľmi často vyskytuje v oblastiach preukázateľne obohatených zinkom.

Zirkónium

Podobne ako pri titáne aj pri zirkóniu sa preukázali konštantné stopové množstvá v organizme. Niektoré soli Zr vyvolávajú pokles červených krviniek. Pri inhalačnej expozícii sa môžu tvoriť abscesy, granulómy a pneumónie. Selenát Zr bol opísaný ako karcinogén. Z dôvodu veľmi nízkej rozpustnosti prírodne sa vyskytujúcich zlúčenín zirkónia, ako aj nízkej koncentrácie Zr v rastlinách zdá sa tento prvok nízkym environmentálnym rizikom. Predpokladá sa však patogénna úloha z aspektu jeho obsahu v pôde vo vzťahu k výskytu elefantiázy v tropickej Afrike. Táto choroba sa vyskytuje v endemických oblastiach, ktorých spoločným znakom sú červenohnedé pôdy vo vyšších nadmorských výškach (viac ako 1 250 m n. m.) s miernou teplotou (20 °C) a vysokými zrážkami (viac ako 1 000 mm ročne). V pôdach z endemických oblastí etiópskeho riftu sa zistil vysoký obsah Zr (ako aj Be, Se, Ce, La, Nd a V). Koncentrácia Zr a Be (pozri Be) tu bola dvojnásobná oproti pôdam z neendemických oblastí: Zr 618 oproti 323 mg.kg⁻¹ a Be 4,6 oproti 2,6 mg.kg⁻¹. Autori predpokladajú priamy geochemický vplyv Zr (i Be) v patogeneze elefantiázy.

LITERATÚRA / REFERENCES

Alloway, B. J. a Ayres, D. C., 1993: Chemical Principles of Environmental Pollution. Blackie Academic and Professional, 291s.

Armstrong, R. W., 1971: Medical geography and its geologic substrate. In: Environmental geochemistry in health and disease. Cannon, H. L. and Hopps, H. C. (eds.). Geol. Soc. Amer. Mem. (New York), 123, 211–219.

Augustin, J. a Zejda, R., 1991: Cancer incidence and geochemical factors in the environment. Sci. total Environment (Amsterdam), 106, 155–163.

Bada, V., Kucharská, A., Gvozdková, A., Braunová, Z. a Gvozdkák, J., 1988: Účinok mäkkej pitnej vody na hladinu antioxidantov u potkanov. Cardiol, 7, 75–80.

Bencko, V., Cikrt, M. a Lener, J., 1995: Toxické kovy v životnóm a pracovnóm prostredí človeka. Praha, Grada, 282 s.

Bernardy, D., Dini, F. L., Azzarelli, A., Giáconi, A., Volterani, C. a Lunardi, M., 1995: Sudden cardiac death rate in an area characterized by high incidence of coronary artery disease and low hardness of drinking water. Angiology, 46, 145–149.

Blažej, A. et al., 1981: Chemické aspekty životného prostredia. Bratislava – Praha, Alfa – SNTL, 595 s.

Bowen, H. J. M., 1979: The Environmental Chemistry of the Elements. London – New York – Toronto, Academic Press, 333 s.

Cibulka, J. et al., 1991: Pohyb olova, kadmia a rtuti v biosfére. Praha, Academia, 432 s.

Dissanayake, C. B. a Chandrajith, R. L. R., 1993: Geochemistry of endemic goitre, Sri Lanka. Appl. Geochemistry, supplementary Issue, 2, 211–213.

Fuge, R., 1990: The role of volatility in the distribution of iodine in the secondary environment. Appl. Geochemistry, 5, 357–360.

Gough, L. P., Shacklette, H. T. a Case, A. A., 1979: Element Concentrations Toxic to Plants, Animals and Man. Geol. Surv. Bull. (Washington), 1466, 80 s.

Hopps, H. C., 1971: Geographic pathology and the medical implications of environmental geochemistry. In: Environmental geochemistry in health and diseases, Cannon, H. L. and Hopps, H. C. (eds.). Geol. Soc. Amer. Mem. (New York), 123, 1–11.

tion and development of cancer diseases. English authors have noted that "carcinogenic" soils (i.e. land whose user died of cancer) in northern Wales, Cheshire and Devonshire contain more Zn than "healthy, noncarcinogenic" soils. An increased incidence of cancer deaths (notably from stomach cancer) occurs very frequently in Great Britain in areas demonstrably high in zinc.

Zirconium

Like titanium, small amounts of zirconium have also been found in organisms. Some Zr salts lower the amount of red blood cells. When inhaled, Zr may give rise to abscesses, granulomas and pneumonia. A Zr selenate has been described as carcinogenic. Thanks to the very limited solubility of naturally occurring zirconium compounds and a low Zr concentration in vegetation, this element seems to pose little environmental threat. Nevertheless, its contents in soil are supposed to be pathogenic as they are associated with the occurrence of elephantiasis in tropical Africa. This disease is endemic in areas whose common signs comprise red-brown soils, fairly high altitudes (over 1250 m), mild temperatures (20 °C) and a high rainfall (more than 1000 mm a year). High contents of Zr (Be, Se, Ce, La, Nd a V) have been noted in areas of the Ethiopian rift with endemic elephantiasis. The Zr and Be concentrations in soils (see Be paragraph) are twice as high as elsewhere: Zr 618 versus 323 mg.kg⁻¹ and Be 4.6 vs. 2.6 mg.kg⁻¹. The authors assume a direct geochemical role of Zr (and Be too) in elephantiasis pathogenesis.

Keller, E. A., 1988: Environmental Geology. Merril Publishing Company. A Bell and Howell Information Company. Toronto – London – Melbourne, 540 s.

Kousa, A. a Nikkarinen, M., 1977: Geochemical environment in areas of low and high coronary heart disease mortality. In: Proceedings Third Finnish Conference of Environmental Sciences, Högmänder, H. and Oikari, A. (eds.). Finnish Soci for Env. Sci. (Jyväskylä), 172–175.

Lag, J., 1992: From theoretical investigations on soil formation to applicable results for plant production and geomedicine. Postepy nauk rolniczych, Polska Akad. Wydział Nauk Rol. i Lesnych, 4/239, 53–65.

Marhold, J., 1964: Přehled průmyslové toxikologie. Praha, SZN, 170 s.

Marshall, E., 1990: The fluoride debate: one more time. Science (Washington), 247, 276–277.

Müller, M. a Anke, M., 1994: Distribution of cadmium in the food chain (soil – plant – human) of cadmium exposed area and the health risks of the general population. Sci. total Environment (Amsterdam), 156, s. 151–158.

Zielhuis, R. L. a Haring, B. J., 1981: Water hardness and mortality in the Netherlands. Sci. total Environment (Amsterdam), 18, s. 35–45.

Zýka, V., 1972: Geochemické prostredí a choroby obehu krvi. Nerostné suroviny, Inf. zpravodaj, ÚNS Kutná Hora, 132 s.

Zýka, V., 1974: O možném vlivu geochemického prostředí na rozšíření kardiovaskulárních chorob v oblasti Kutná Hora – Čáslav. Nerostné suroviny, Inf. zpravodaj, ÚNS Kutná Hora, 1–60.

Zýka, V., 1975: Vliv anomálního geochemického prostředí na rozšíření zhubných novotvarů. Sbor. geol. Věd, Technol. Geochem. (Praha), 201 s.

Zýka, V., 1976: Voda jako možný kancerogenní činitel. Nerostné suroviny, Inf. zpravodaj, ÚNS Kutná Hora, 1–87.

Zýka, V., 1977: Pitná voda a myastenie. Nerostné suroviny, Inf. zpravodaj, ÚNS Kutná Hora, 1–39.

Zýka, V. a Trebichavský, J., 1976: Stopové prvky a kazivost zubů. Nerostné suroviny, Inf. zpravodaj, ÚNS Kutná Hora, 1–113.

9. RIEČNE SEDIMENTY A ICH VÝZNAM

Riečny sediment

Riečne sedimenty ako nosné médium predstavujú tak pozitívne, ako aj negatívne zdroje v prírodnom prostredí, ktoré môžu mať rôzne vplyvy najmä na kvalitu prírodných vôd (podzemných aj povrchových) a pôd, biotu a prostredníctvom potravinového reťazca až na človeka. Ich širší vplyv na životné prostredie umožňujú z koryta toku povodňové vlny, resp. ľudská aktivita (bagrovanie a pod.).

Poznatky o chemickom zložení riečnych sedimentov a regionálnej distribúcii prvkov/zložiek, ktoré obsahujú, majú z geochemického pohľadu najmä prospekčný a environmentálny význam. Veľký význam majú aj z vodohospodárskeho hľadiska (množstvo a kvalita sedimentu vo vodohospodárskych nádržkách, priehradách, jazerách, rybníkoch a pod.) a vo svetovom meradle najmä v deltách veľkých tokov, ktoré prinášajú množstvo často vysoko kontaminovaných sedimentov.

Riečny sediment reprezentuje častice odvodené z hornín alebo biologických materiálov znosovej oblasti, ktoré boli transportované kvapalnou fázou, alebo pevnú, resp. suspendovanú fázu (anorganický a organický sestón) usadzovanú z vody. Riečny sediment je teda jemnozrnný dnový sediment akumulovaný pri vhodných podmienkach prúdenia v povrchovom toku, ktorý poskytuje citlivú indikáciu kumulovaného účinku vody sprostredkovanú ukladaním suspendovaného materiálu, ako aj rozpustných zložiek koncentrovaných prostredníctvom najmä sorpčných reakcií. Pre geochemické a environmentálne hodnotenie riečnych sedimentov sú oproti analýze vodnej zložky výhodou dobré akumulačné schopnosti, najmä jemnozrnnnej časti sedimentu.

Chemické zloženie riečnych sedimentov

Podľa definície riečného sedimentu jeho abiotický podiel reprezentuje materiál vzniknutý z produktov erózneho činnosti, najmä zvetrávaním hornín a následným znosom, spolu s podielom pôdného profilu smerom k dolným častiam povodia a k erózne baze, kde sú vhodné podmienky na ich akumuláciu.

Zvetrávanie predstavuje fyzikálnu dezintegráciu a chemickú dekompozíciu hornín a minerálov na zemskom povrchu, resp. blízko pri ňom. Je to súbor procesov, v ktorých sú horniny a minerály fyzikálne a chemicky zmenené tak, že sa viac-menej dostávajú do nového rovnovážneho stavu vplyvom nových prírodných podmienok.

Pri mechanickom zvetrávaní je horninový materiál fyzikálnymi silami rozdrobený na menšie kusy (s charakterom horniny, resp. minerálov), ktoré majú rovnaké chemické zloženie ako materské horniny. Fyzikálne procesy, ktoré spôsobujú mechanické zvetrávanie, sú najmä tieto:

- mrznutie,
- uvoľnenie tlakom,
- tepelná expanzia a kontrakcia,
- aktivita organizmov.

Chemické zvetrávanie je proces, pri ktorom je horninový materiál rozložený chemickou dekompozíciou materských hornín. Jednotlivé minerály sa rozkladajú podľa ich odolnosti proti procesom chemického zvetrávania, ktorého činiteľmi sú najmä atmosférické plyny, voda a kyseliny. Chemické zvetrávanie sa realizuje najmä:

- rozpúšťaním,
- oxidáciou,
- hydrolyzou.

Rýchlosť chemického zvetrávania kontroluje niekoľko faktorov, medzi ktoré patrí najmä veľkosť častíc, klimatické podmienky a charakter materských hornín.

Z hľadiska obsahu prvkov v riečnych sedimentoch preto jedným z najdôležitejších faktorov je geologická stavba a výskyt minerálnych formácií a asociácií (ložiská najmä rudných surovín) a produktov ich zvetrávania, ktoré reprezentujú geogénny podiel celkového obsahu prvku v sedimente.

Jednotlivé častice, z ktorých je sediment zložený, pochádzajú najmä z dvoch zdrojov: Prvý zahŕňa minerály zo znosovej oblasti, ktoré sa do riečného sedimentu dostali procesmi v telese vodného stĺpca. Obohatenie o tieto minerály môže byť ovplyvňované sedimentáciou častíc, filtráciou organizmami a flokuláciou. V jazerách (najmä štrkoviská a mŕtve ramená) je koncentrácia ťažkých kovov pomerne silno ovplyvnená dekompozíciou organickej hmoty.

Druhý zdroj predstavujú minerály, ktoré vznikajú procesmi vnútri sedimentov. Dekompozícia organickej hmoty sprostredkovaná mikroorganizmami vo všeobecnosti kontroluje postupnosť diagenetických procesov a ich výsledných produktov prostredníctvom spotreby kyslíka (respirácia), redukcie dusičnanov a síranov a tvorby metánu. Chemické zloženie intersticiálnych (pórových) vôd sedimentov je veľmi citlivým indikátorom na všetky zmeny prebiehajúce na styku pevnej a kvapalnej fázy v sedimentoch.

Pevná fáza, ktorá interaguje s rozpustenými zložkami prírodných vôd, pozostáva najmä z ťvých minerálov, karbonátov, kremeňa, živcov, akcesorických minerálov a organickej hmoty. Najčastejším tmeliacim materiálom sú hydratované oxidy železa, mangánu, hliníka, ťvové minerály a organické látky. Tvorba organickej hmoty, na ktorú sú často sorbované ťvžké kovy, prebieha v princípe troma spôsobmi: 1. z nižších organizmov, ako sú baktérie a riasy, 2. agregáciou materiálu z odumretých rastlín a živočíchov, 3. organická hmota je sorbovaná na ťvové minerály alebo hydroxidy kovov. Je však potrebné poznamenať, že rozdiely medzi uvedenými tromi typmi povrchov nie sú ešte dokonale objasnené, najmä vo vzťahu k zachytávaniu ťvžkých kovov. Veľmi dôležitou súčasťou vo vzťahu k pochopeniu celého systému sú koloidy. Veľkú časť prírodných koloidov v kontinentálnych podmienkach tvoria polyméry humínových kyselín, ktoré obsahujú funkčné skupiny ako COOH, OH, C=O, NH₂, a SH₂. Tieto koloidy majú prevažne negatívny náboj a reagujú s kovmi za vzniku organokovových komplexov prostredníctvom ionovýmeny a chelatačných procesov. Koloidy okrem iných látok sú ľahko biodegradovateľné mikrobiálnymi procesmi a môžu hrať dôležitú úlohu pri počiatočnom štádiu bioakumulačnej kontaminácie.

9. STREAM SEDIMENTS AND THEIR IMPORTANCE

Stream sediment

Stream sediments are a host medium, both positive and negative, in the natural environment which can influence in various ways, mainly the quality of natural waters (underground and surface), soils, biota and through foodchain also humans. Owing to flood waters and human activities (dredging, etc.), their influence on the environment is not limited to the stream bed.

From a geochemical point of view, the knowledge of the chemical composition of stream sediments and the regional distribution of elements (and substances which they contain) is useful primarily in prospecting and environmental protection. Furthermore, they are of great importance in water management (quantity and quality of sediments in water reservoirs, dammed and natural lakes, ponds, etc.) and on the worldwide scale mainly in deltas of major water courses which carry great amounts of, often highly contaminated, sediments.

A stream sediment consists of particles derived from rocks or biological materials from the source area which were transported as a liquid, solid or suspended phase (inorganic and organic seston) deposited from water. A stream sediment therefore is a fine-grained bottom sediment accumulated under favourable flow conditions in a surface water course which is a sensitive indicator of the cumulative effect of water through the deposition of suspended material and soluble components concentrated largely by sorption reactions. In comparison with an analysis of water, an analysis of stream sediments is more suited for a geochemical and environmental evaluation thanks to the good accumulation properties of stream sediments, notably fine-grained ones.

Chemical composition of stream sediments

According to the definition of stream sediment, its abiotic component originated from products of erosional activity, notably rock weathering and subsequent transport, together with eroded soil profile, towards lower sections of the drainage basin and the base level where conditions are favourable for their deposition.

Weathering is a physical and chemical disintegration of rocks and minerals on and/or close to the earth's surface. It is a series of processes which physically and chemically alter rocks and minerals in such a way that they become re-equilibrated under changed natural conditions.

During mechanical weathering, rock material is broken up by physical agents into smaller fragments (having the character of the original rock or minerals) whose chemical composition is identical with that of the parent rock. Physical processes responsible for mechanical weathering are as follows:

- freezing,
- pressure release,
- thermal expansion and contraction,
- organism activity.

Chemical weathering is a process when the parent rock is chemically decomposed. Respective minerals are being decomposed according to their resistance to chemical weathering whose main agents include atmospheric gases, water and acids. The main chemical-weathering processes are:

- dissolution,
- oxidation,
- hydrolysis.

The rate of chemical weathering is controlled by several factors, notably particle size, climatic conditions and the character of parent rocks.

One of the main factors governing elemental contents in stream sediments therefore is the geological structure and the occurrences of mineral formations and assemblages (mineral deposits, mainly metal ones) and their weathering products which make up the geogenic content of a given element in the sediment.

Individual particles making up the sediment originate mostly from two sources:

The first comprises minerals from the source area which came to the stream sediment through water. The sediment's enrichment may be due to particle deposition, filtration by organisms and flocculation. In lakes (chiefly gravel pits and oxbow lakes), heavy metal concentrations are relatively strongly influenced by the decomposition of organic matter.

The second source are minerals that have originated from processes taking place inside sediments. Organic-matter decomposition by microorganisms generally controls the sequence of diagenetic processes and their resulting products through oxygen consumption (respiration), nitrate and sulphate reduction, and methane production. The chemical composition of interstitial (pore) waters in sediments is a highly sensitive indicator of any changes taking place at the contact between the solid and liquid phase in sediments.

The solid phase which interacts with the dissolved components in natural waters consists largely of clay minerals, carbonates, quartz, feldspars, accessory minerals and organic matter. The commonest cements are hydrous oxides of iron, manganese, aluminium, clay minerals and organic matter. In general, organic matter, which often sorbs heavy metals, forms in three ways: 1) from lower organisms such as bacteria and algae, 2) by aggregating materials of dead plant and animal bodies, 3) organic matter is sorbed on clay minerals or metal hydroxides. It should be noted, however, that the differences between these three types of surfaces have not been completely explained, mainly those in scavenging heavy metals.

An extremely important role in understanding the entire system is played by colloids. Under continental conditions, a large percentage of natural colloids is made up of polymers of huminous acids containing functional groups such as COOH, OH, C=O, NH₂, and SH₂. These colloids mostly carry a negative charge and combine with metals to form organo-metallic complexes through ion exchange and chelation processes. Like some other materials, colloids are also readily biodegraded by

Hlavné faktory, ktoré podmieňujú obsah kovov v riečnych sedimentoch, sú tieto:

1. Fyzikálne: zrnitosť, plocha povrchu, výmenná kapacita, špecifická hmotnosť, magnetické vlastnosti a povrchový náboj.
 2. Chemicko-mechanické: adsorpcia, zrážanie, koprecipitácia, organokovové väzby, inkorporácia do kryštálových mriežok minerálov.
 3. Charakter pevnej fázy: karbonáty, ťažké minerály, organická hmota, Mn, Fe, Al-hydratované oxidy, sulfidy, silikáty.
- Schopnosť sorpcie klesá v rade Mn hydroxidy > organická hmota > Fe hydroxidy > ťažké minerály a v rámci ťažkých minerálov v rade montmorillonit > vermiculit > illit = chlorit > kaolinit.

Od uvedeného komplexu vlastností závisí schopnosť prenosu produktov zvetrávania a migračné schopnosti jednotlivých prvkov, ktoré môžu byť transportované vo forme pravého roztoku, koloidov a pevnej fázy. V pravom roztoku migrujú také formy ťažkých kovov (prevažne voľné ióny a komplexy, tak anorganické, ako aj tvorené humínovými kyselinami a fulvokyselinami), ktoré sú rozpustné vo vode pri daných termodynamických podmienkach, najmä teplota a pH. V celom systéme povrchového toku platí, že v rozpustnej forme je najnižšia koncentrácia kovov v porovnaní so suspendovanými látkami a sedimentmi.

Logaritmus podielu koncentrácie zložiek v sedimente a roztoku charakterizuje tzv. koeficient rozdelenia, ktorý je vhodným parametrom na opísanie správania jednotlivých zložiek. Vplyv na jeho hodnoty okrem rozpustnosti a podobných vlastností prvkov/zložiek za predpokladu rovnováhy medzi sedimentom a roztokom majú aj granulometrický charakter sedimentu a úprava vzoriek.

Prospekčný význam riečnych sedimentov

Schopnosť riečnych sedimentov selektívne viazať chemické prvky migrujúce vo vodnom prostredí povrchových tokov a vytvárať tak ich rozptylové a akumulčné aureoly – geochemické anomálie – viedla k využitiu riečnych sedimentov na praktickú aplikáciu geochemie – geochemickú prospekciu. Aplikáciou geochemických poznatkov a geochemických pracovných postupov sa vymedzili úseky a oblasti s anomálnym obsahom chemických prvkov, ktorý môže indikovať ich priame koncentračné zdroje – ložiská nerastných surovín. Moderné geochemické prospekčné práce, zahŕňajúce systematické zorkovanie vybraných geologických materiálov v pravidelne orientovaných profiloch, po riečnych sieťach a účelovo volených nepravidelných bodových a profilových odberoch, boli prvý raz rozsiahlejšie použité v tridsiatych rokoch v bývalom Sovietskom zväze. V rámci komplexných geochemických prospekčných prác tu boli rozpracované metodické postupy sledovania obsahu chemických prvkov v riečnych sedimentoch, tzv. geochemická prospekcia riečnych sedimentov. Táto metóda sa neskôr úspešne a vo veľkých regionálnych mierkach použila pri vyhľadávaní ložísk nerastných surovín, najmä rudných, no taktiež aj nerudných surovín so zvláštnym prvkovým zložením (ložiská fluoritov, barytov, fosfátov a pod.) prakticky v celom svete.

Metóda geochemickej prospekcie riečnych sedimentov našla a nachádza uplatnenie najmä v oblastiach s humídnu klímou, s dobre rozvinutou riečnou sieťou a v morfológicky dobre rozčlenených územiach. S úspechom sa však použila vo všetkých klimatických zónach a v rôzne modelovaných terénoch. V aridných oblastiach sa odoberajú vzorky sedimentov v miestach občasných tokov v osi ich koryta. V súčasnosti metóda geochemickej prospekcie riečnych sedimentov patrí medzi najpoužívanejšie prospekčné metódy regionálneho dosahu, a to tak v málo preskúmaných oblastiach, ako aj v územiach so známymi výskytmi ložísk nerastných surovín.

Mechanickými, chemickými a biologickými procesmi sa prvky akumulujú v riečnych sedimentoch nielen v blízkom okolí primárneho zdroja prvku (zrudnenie, ložisko), ale môžu byť odnášané tečúcimi povrchovými vodami až na relatívne veľké vzdialenosti, desiatky až prvé stovky kilometrov (porovnaj Mapu výskytov rudných ložísk Slovenska, obr. 3, s distribúciou jednotlivých prvkov). Koncentrácia prvkov sa so vzdialenosťou od zdroja postupne znižuje. Migračný dosah prvku v riečnych sedimentoch býva podmienený okrem vnútorných faktorov migrácie, daných vlastnosťami atómov a zlúčenín migrujúcich prvkov, aj vonkajšími faktormi migrácie, charakterizujúcimi migračné prostredie, najmä termodynamické podmienky prostredia migrácie prvkov. Na migračný dosah prvkov majú najvýznamnejší vplyv geochemické bariéry, t. j. úseky tokov, v ktorých na krátkych vzdialenostiach sa výrazne obmedzuje migrácia chemických prvkov a ich zlúčenín. Najdôležitejšími a najčastejšími sa prejavujúcimi bariérami sú fyzikálno-chemické bariéry (oxidačné, redukčné, alkalické, kyslé, sorpčné a pod.). Menšie uplatnenie v prírode nadobúdajú mechanické, biochemické a technogénne bariéry.

Geochemická prospekcia ložísk nerastných surovín pomocou riečnych sedimentov sa používa najmä v regionálnych až stredných mierkach (1 : 200 000 - 1 : 25 000). Jej vhodnosť na prospekčné účely je podmienená širokým komplexom pôvodu chemických prvkov viazaných v riečnom sedimente, a teda aj širokou komplexnosťou geochemických anomálií prvkov v riečnych sedimentoch. V riečnych sedimentoch vďaka vysokej sorpčnej kapacite ich ťažkej zložky, organickej hmoty, no taktiež oxidov a hydroxidov železa, mangánu a hliníka dochádza k sorpcii a zrážaniu prvkov z povrchových vôd a prestupujúcich podzemných vôd. Okrem toho sa v nich akumulujú prvky z produktov zvetrávania hornín a pôd, a to tak drobné reliktu a produkty ich zvetrávania, ako aj produkty ich migrácie vo vodnom prostredí.

V geochemickej prospekcii je veľmi dôležitá otázka výberu vhodnej zrnitostnej frakcie sedimentu na analýzu. Najčastejšie sa používa frakcia jemnejšia ako 80 mesh (<0,12 mm), získaná sitovaním vzoriek, a to po ich vysušení alebo za mokra (priamo v teréne). V oboch prípadoch sitovania vzorky sú získané prakticky rovnaké výsledky.

Účinnosť geochemickej prospekcie riečnych sedimentov je podmienená najmä správnym výberom indikačných prvkov – geochemických vyhľadávacích príznakov. Zvolení komplex sledovaných indikačných prvkov by mal zahŕňať nielen prvky – priame indikátory známych typov ložísk nerastných surovín, ale svojou škálou by mal pokryť

microbe action and may play an important role in the initial stage of bioaccumulation contamination.

The principal factors governing metal contents in stream sediments are as follows:

1. Physical: grainsize, surface area, exchange capacity, specific gravity, magnetic properties and surface charge.
2. Chemical-mechanical: adsorption, precipitation, co-precipitation, organo-metallic bonds, incorporation into crystal lattices of minerals.
3. Character of the solid phase: carbonates, clay minerals, organic matter, hydrous Mn, Fe and Al oxides, silicates.

The sorption capacity of stream sediments declines from Mn hydroxides to organic matter to Fe hydroxides and to clay minerals. The latter in descending order of sorption capacity are montmorillonite, vermiculite, illite = chlorite, kaolinite.

The above properties control the capacity to transport weathering products and migration capacities of respective elements which can be transported in the form of a true solution, colloids or solid phase. True solution is a migration medium of those forms of heavy metals (largely free ions and complexes, either inorganic or huminous acids and fulvoacids) which are soluble in water under given thermodynamic conditions, notably temperature and pH. Throughout the surface stream system, metal concentrations in the soluble form are lower than those in suspension and sediments.

The logarithm of the component concentration in sediment and in solution characterizes the so called distribution coefficient which is a suitable parameter to describe the behaviour of respective components. Apart from the solubility and similarity in properties of respective elements or components, the values of their distribution coefficient are influenced also by the granulometric character of the sediment and sample processing on condition that the sediment and the solution are equilibrated.

Prospecting importance of stream sediments

The ability of stream sediments to selectively scavenge chemical elements migrating in the aqueous environment of surface streams and to form their dispersal and accumulation haloes - geochemical anomalies has been employed in a practical application of geochemistry - geochemical prospecting. Geochemical knowledge and geochemical techniques have been applied to outline tracts and areas with anomalous contents of chemical elements which can indicate their direct sources - mineral deposits. Modern geochemical prospecting involving systematic sampling of selected geological materials along regular profiles, streams and along irregular profiles or in irregular point grids was first used on a large scale in the 1930s in the former USSR. As part of complex geochemical prospecting, techniques were developed to monitor elemental contents in stream sediments, i.e. so called stream-sediment geochemical prospecting. This method was later successfully used in large-scale prospecting for minerals, notably metallic ores, but also for nonmetallics of special elemental composition (deposits of fluorite, baryte, phosphate, etc.) virtually all over the world.

Stream sediment geochemical prospecting has been applied mainly in regions with a humid climate, well developed drainage pattern and topographically well dissected. But, to a lesser extent, it has been successful in all climatic zones and in terrains of any topography. In arid regions, sediment samples are collected from intermittent streams in the axis of their stream-bed. Stream sediment geochemical prospecting now ranks among the most widely used regional-scale prospecting techniques in poorly explored areas as well as in areas with known mineral occurrences and deposits.

Mechanical, chemical and biological processes accumulate elements in stream sediments not only in the vicinity of their primary source (mineralization, deposit), but also far away from it since flowing surface waters can carry elements for tens or even first hundreds of kilometers (compare the Map of ore occurrences and deposits in Slovakia in Fig. 3 with the distribution of respective elements). The concentrations of elements gradually decrease with the increasing distance from the source. Apart from the internal factors of migration resulting from the properties of atoms and compounds of migrating elements, the migration range of an element in stream sediments is controlled also by external migration factors characterizing the migration environment, mainly thermodynamic conditions of the migration environment. The migration ranges of elements are most strongly influenced by geochemical barriers, i.e. short sections of streams in which the migration of chemical elements and their compounds abruptly falls. The most significant and most widespread barriers are physico-chemical (oxidizing, reducing, alkaline, acid, sorption, etc.). Mechanical, biochemical and technogenic barriers are of lesser importance in nature. Stream sediment geochemical prospecting for mineral deposits is carried out mostly on a regional or medium scale (1 : 200,000 - 1 : 25,000). The selection of the best sampling scale depends upon the variety of origins of chemical elements in stream sediments and therefore also upon the wide variety of geochemical anomalies in stream sediments. Owing to the high sorption capacity of their clay minerals, organic matter, oxides and hydroxides of iron, manganese and aluminium, stream sediments sorb and precipitate elements from surface waters and inflowing ground waters. They also accumulate elements from rock and soil weathering products either as fine relics of weathering or products of their migration in an aqueous environment.

The selection of the most suited sediment grain fraction to be analysed is extremely important in geochemical prospecting. The most widely used fraction is minus 80 mesh (< 0.12 mm) obtained by screening of samples, either dry or wet (in the field). Regardless of the sieving method used, samples yield virtually identical results.

The effectiveness of stream sediment geochemical prospecting depends upon the selection of suitable elements indicative of geochemical and prospecting manifestations. The selected complex of analysed pathfinder elements should include not only elements - direct indicators of the known types of mineral deposits, but also a wider elemental association that is expected in the investigated territory on the basis of its

širšiu asociáciu, ktorú na základe geologickej stavby a metalogenetického vývoja možno v hodnotenom území predpokladať. Sledované indikačné prvky, či už ako priame alebo nepriame vyhľadávacie príznaky ložísk nerastných surovín, je potrebné zadávať aj s ohľadom na ich informačnú hodnotu, ktorá je daná špecifickosťou geochemického významu prvku v jednotlivých typoch zrudnenia.

Postupy používané pri prezentovaní a interpretácii geochemických údajov v prospekcii sú podobné ako v ostatných geochemických prospekčných metódach (litogeochemická prospekcia, metalometria, hydrogeochemická prospekcia a pod.). V súčasnosti je na hodnotenie prospekčných informácií z geochemických anomálií veľké množstvo pracovných postupov. Pri kvantitatívnom hodnotení geochemických anomálií sa vychádza z predpokladu relatívne tesnej závislosti obsahu prvku v geochemickej anomálii od jeho obsahu vo východe primárneho ložiska. Pri kvantitatívnom hodnotení geochemických anomálií v riečnych sedimentoch sa stanovujú miesta prvého a posledného vstupu obohateného materiálu do vodného toku a celková produktivita geochemických aureol, ktoré možno v danom úseku povodia očakávať.

Napriek skutočnosti, že metóda riečnych sedimentov je vo svete jednou z najužívanejších prospekčných metód, na Slovensku sa využívala v regionálnej mierke len vo veľmi obmedzenej miere. Metódou riečnych sedimentov bolo prospekčne zhodnotených len niekoľko oblastí Spišsko-gemerského rudohoria.

Environmentálny význam riečnych sedimentov

Distribúcia prvkov v jednotlivých sférach Zeme nie je náhodná, ale kontrolovaná fyzikálno-chemickými podmienkami a parametrami, ktoré sa postupne spoznávajú prostredníctvom progresívne sa rozvíjajúcej vednej disciplíny – geochemie. V širšom zmysle slova náplňou geochemie je sledovanie distribúcie prvkov a ich izotopov v atmosfére, hydrosfére, zemskej kôre, plášti a jadre. Vo vzťahu k biote a človeku má dominantný význam povrchová zložka prírodného prostredia, tzv. technosféra. Tá sa stala objektom intenzívneho skúmania v dôsledku vplyvu na populačnú explóziu, socioekonomický, hospodársky a technický rozvoj a s tým súvisiace problémy spracovania surovín a následnej kontaminácie prírodného prostredia.

Jedným z najnegatívnejších a zrejme aj najnebezpečnejších vplyvov činnosti človeka na geologickú zložku životného prostredia je rozsiahla kontaminácia prírodných vôd, pôd, recentných sedimentov a hornín anorganickými a organickými chemickými látkami, ktoré následne negatívne vplyvajú na charakter krajiny, biotu a človeka. Rozsiahla kontaminácia prírodného prostredia lokálneho, regionálneho až globálneho charakteru vyvolala potrebu študovať zmenený kolobeh environmentálne významných prvkov, a tak podmienila vznik a rozvoj novej vednej disciplíny, environmentálnej geochemie.

Environmentálna geochemia sa zaoberá komplexom interakcií v systéme hornina – pôda – voda – atmosféra – život, skúma primárne a sekundárne faktory vplyvajúce na zdroje, disperziu a distribúciu prvkov v prostredí, ich prepojenie do potravinového reťazca vrátane jeho najdôležitejšieho článku – vody – a s tým spojené potenciálne negatívne vplyvy na rastliny, živočíchy a človeka. Jedným z najdôležitejších vstupných údajov je tzv. environmentálne významný obsah (koncentrácia) prvku. Pod týmto výrazom chápeme taký obsah prvkov, látok a zložiek v takej forme, ktoré indukujú znečistenie životného prostredia antropogénneho aj geogénneho pôvodu a ktoré môžu mať negatívny vplyv na prírodný ekosystém. Ich indikačné hodnoty sú dané environmentálnymi štandardmi, normami, kritickými, resp. maximálnymi koncentraciami udávanými pre jednotlivé abiotické médiá životného prostredia a tiež stanovené experimentálnymi štúdiami, resp. štatistickou analýzou a modelovaním. Okrem sledovania samotného obsahu kontaminantov v geologickom prostredí úlohou environmentálnej geochemie je aj zisťovanie a určovanie ich pôvodu – geogénneho aj antropogénneho, podmienok a foriem migrácie, foriem výskytu, miery toxicity, rizika a podmienok ich akumulácie a redistribúcie v rozličných zložkách geologického prostredia.

Environmentálna geochemia sa a priori nezaobrá geovednými témami v užšom zmysle slova, ale je odkázaná na úzku spoluprácu s príbuznými a v niektorých prípadoch aj zdanlivo vzdialenejšími disciplínami. Napríklad v rámci biologických vied nie je v popredí jej záujmu organizmus a jeho spoločenstvá, ale jeho životný priestor ovplyvnený prirodzenými a antropogénnymi podmienenými procesmi.

Z uvedeného vyplýva, že environmentálna geochemia je multidisciplinárny vedný odbor, jednoznačne založený na tímovej spolupráci širokého okruhu špecialistov nielen národného, ale aj medzinárodného charakteru. Jej dynamický rozvoj a dôležitosť v praxi už v súčasnosti môžeme dokumentovať tým, že sa rozvíja aj k zdanlivo odtažitým disciplinám, ako je medicína (geomedicína), hygiena (geohygiena), územné plánovanie a pod., a možno hovoriť o aplikovanej environmentálnej geochemii.

Z hľadiska distribúcie prvkov sa v geochemii vyčleňujú na rôzne účely pozitívne a negatívne anomálie, vyhľadávacie prospekčné príznaky, kritériá a pod. Jedným zo základných atribútov environmentálnej geochemie je stanovenie environmentálne významnej koncentrácie prvkov/zložiek, ich hodnôt pozadia a kritických hodnôt. V prevažnej miere sa udáva z rôznych hľadísk maximálne prípustný obsah, ktorý je aj po legislatívnej stránke kontrolovateľný a zaväzujúci. Na druhej strane, dôležité sú aj negatívne environmentálne koncentrácie a kritériá (rozličné sumy a pomery prvkov), ako napr. obsah F, I, alebo kritické záťaže a ich prekročenia a pod. V mnohých prípadoch je tento obsah veľmi nízky a približuje sa hodnotám detekčných limitov bežne používaných analytických techník a metód. Tu zohráva významnú úlohu analytická chémia, rozvoj analytických techník a v nemalej miere aj nový prístup k analytickým postupom, ktoré významnou mierou prispievajú k stanoveniu foriem výskytu prvkov, ich biodostupnej koncentrácii pomocou sekvenčných výluhov a testov toxicity najmä v pôdach, riečnych sedimentoch, ale aj iných negeologických materiáloch (úlety, kaly, rozličné druhy odpadu a pod.).

geological structure and metallogenic history. The analysed indication elements as direct or indirect pathfinders for mineral deposits should be selected also with regard to their informative value which depends upon the specific geochemical importance of a given element in respective types of mineralization.

Procedures used to present and interpret stream-sediment prospecting data are similar to those used in the other geochemical prospecting techniques (lithogeochemical, soil, hydrogeochemical surveys, etc.). Prospecting data on geochemical anomalies are currently evaluated by a number of procedures. Quantitative evaluation of geochemical anomalies is based upon the assumption that the concentration of a given element in a geochemical anomaly depends relatively closely upon its content on the outcrop of the primary deposit. Quantitative assessment of drainage geochemical anomalies reveals the place of the first and the last entry of an enriched material into the water course and the total productivity of geochemical haloes which can be expected in a given section of the drainage basin under investigation.

Although stream sediment survey is one of the most widely used prospecting techniques worldwide, in Slovakia it had been used on a regional scale only in a very limited extent. The technique had been used only in prospecting evaluation of some areas in the Spišsko-gemerské rudohorie Mts.

Environmental importance of stream sediments

Elemental distribution in the earth's respective spheres is not random, but controlled by physico-chemical conditions and parameters which have gradually been recognized through the progressively developing science of geochemistry. Broadly speaking, the mission of geochemistry is to study the distribution of elements and their isotopes in the atmosphere, hydrosphere, earth's crust, mantle and core. As for the relationship to biota and man, the surficial component of the natural environment is of prime importance. Referred to as the technosphere, it has been subject to extensive research as a response to the population explosion as well as the socio-economic, economic and technical development and related problems of raw-material processing and subsequent contamination of the natural environment. One of the worst and probably also the most dangerous impacts of human activities upon the geological component of the environment is the extensive contamination of natural waters, soils, recent sediments and rocks with inorganic and organic chemical substances which adversely affect the character of the country, biota and man. The extensive contamination of the natural environment on the local, regional to worldwide scale has made it necessary to study the changed circulations of environmentally important elements, which in turn has given rise to and promoted further development of a new scientific discipline - environmental geochemistry. Environmental geochemistry studies a complex of interactions in the rock-soil-water-atmosphere-life system and investigates primary and secondary factors influencing the sources, dispersion and distribution of elements in the environment as well as their role in the foodchain including its key segment - water and associated potential adverse impacts upon plants, animals and man. One of the salient input data is the so-called environmentally significant content (concentration) of an element. This term denoted the contents and forms of elements, substances and components indicative of environmental contamination of man-made or geogenic origin which can adversely affect natural ecosystems. Their indicative values are given in environmental standards, norms, critical and maximum concentrations in respective abiotic media of the environment or have been determined by experimental studies and/or statistical analyses and modelling. In addition to studying the contents of contaminants in the geological environment, environmental geochemistry also investigates the process of contamination and identifies its origin (geogenic or man-made), conditions and forms of migration, forms of occurrence, toxicity levels, hazards and conditions of contaminant accumulation and redistribution in various components of the geological environment).

Rather than dealing with a broader spectrum of issues studied by the other geosciences, environmental geochemistry closely cooperates with related and in some instances also with seemingly unrelated scientific disciplines. For example, the cooperation of environmental geochemistry with biological sciences focuses mainly on the living environment affected by natural and man-made processes rather than on the organism and its associations. This suggests that environmental geochemistry is a multidisciplinary science based upon team cooperation of a wide range of experts, both domestic and foreign. The science's dynamic current development and importance can be documented by its relationship with seemingly unrelated disciplines, such as medicine (geomedicine), hygiene (geohygiene), land-use planning, etc. This relationship can be referred to as applied environmental geochemistry. As for elemental distribution, geochemistry outlines for various purposes positive and negative anomalies, prospecting manifestations, criteria, etc. One of the main tasks of environmental geochemistry is to determine environmentally significant concentrations of elements/components as well as their background and critical values. After judging several aspects, environmental geochemistry determines mandatory maximum permissible contents that can be checked. On the other hand, negative environmental concentrations and criteria (total contents and ratios of various elements, e.g. F or I contents, critical levels and above-critical contents) are also environmentally important. These levels are often very low, close to the detection limits of routinely used analytical techniques and methods. Analytical chemistry, development of analytical techniques and, last but not least, also a new approach to analytical procedures have considerably contributed to recognizing the forms of elemental occurrences and biologically available concentrations (through sequential leachates and toxicity tests chiefly in soils, stream sediments, but also other nongeological materials, such as emissions, sludges, waste of various kinds, etc.).

Z hľadiska stanovenia environmentálne významného obsahu prvkov/zložiek na hodnotenie zdrojov kontaminácie a ich intenzity existuje v súčasnosti niekoľko prístupov, a to:

- legislatívny,
- určenie koncentrácie pozadia, resp. predindustriálnej (predcivilizačnej) koncentrácie,
- aplikácia štatistickej analýzy,
- kombinovaný,
- geochemický.

Pri legislatívnom prístupe sa vychádza z porovnania nameraných reálnych hodnôt celkovej koncentrácie sledovaných parametrov s medznými (limitnými) hodnotami v príslušných normách, určených pre jednotlivé zložky geologického prostredia (na Slovensku napr. STN 75 7111, *Pitná voda* - pre podzemné vody; Rozhodnutie MP SR č. 581/94-540 – pre pôdy a pod.). Ako environmentálne významný obsah sa vyčleňuje obsah prevyšujúci (prípadne nedosahujúci) v menšej miere medzné hodnoty. Určitou nevýhodou tohto postupu je, že v súčasnosti analyticky sledovaná škála prvkov a zložiek býva často rozsiahlejšia ako ich škála v jednotlivých normách. V niektorých prípadoch normované hodnoty (ktoré sú väčšinou nepriamo alebo experimentálne odvodené od dennej dávky na priemernú hmotnosť človeka, od letálnej dávky LD₅₀, doby expozície, resp. koncentrácie, pri ktorej dochádza k úhynu alebo deformáciám rastlín a živočíchov) nevystihujú vždy problematiku antropogénneho znečistenia. Príkladom sú normované hodnoty zinku 5 mg.l⁻¹ a chloridov 100 mg.l⁻¹ v STN 75 7111, *Pitná voda*. V prípade zinku je problém nájsť na Slovensku vodu s takýmto vysokým obsahom. V prípade chloridov v našich podmienkach obsah nad 10 mg.l⁻¹, s výnimkou hlbšieho obehu vôd v terciérnych sedimentoch, je vždy indikátorom sekundárneho znečistenia. Treba podotknúť, že legislatívny prístup má viac-menej charakter základnej environmentálnej informácie a nehovorí napríklad o biopristupnosti prvkov uvádzaných v príslušných normách, ktorá dáva impulz na podrobnejší environmentálny geochemický výskum a hodnotenie.

Určenie koncentrácie pozadia, resp. predindustriálneho obsahu prvkov je jedným z dôležitých krokov v environmentálnom geochemickom výskume, pretože vytvára dobré porovnávacie hodnoty v ďalšom postupe. Pri určovaní týchto hodnôt sa môžu využívať postupy, zjednodušene zhrnuté takto:

- priemerné zloženie ílovitých bridlíc, použité ako globálna štandardná hodnota;
- fosílné vodné sedimenty z definovaného prostredia pri aplikácii
- podmienok autochtonity a alochtonity a mechanizmov regionálnych vplyvov;
- recentné sedimenty z relatívne nekontaminovaných regiónov;
- datované jadrá sedimentov poskytujúce historický záznam o vplyvoch a zmenách, ktoré sa vyskytli v sledovanom povodí a sú inventarizované v sedimente.

Uvedené štyri postupy majú svoje výhody i nevýhody a ich aplikácia závisí od konkrétnych prírodných pomerov a cieľa výskumu. Výsledné hodnoty pozadia sú často ovplyvnené prevahou určitého horninového litotypu, tzv. litogénnym vplyvom, výskytom rudných a minerálnych asociácií a pod.

Aplikácia rozličných štatistických analýz sa používa na určenie hodnôt pozadia (lokálny, resp. regionálny fón) a na stanovenie vplyvu prírodného prostredia na koncentráciu pozadia, t. j. do istej miery rozlíšenie geogénnych a antropogénnych vplyvov. Matematicko-štatistický prístup vyčleňovania environmentálno-geochemický významného obsahu a anomálií je obdobný, ako sa využíval a využíva v prospektívnej geochemii. Spočíva v určení stredných, resp. upravených stredných hodnôt a smerodajnej odchýlky. Tento postup je vhodné použiť najmä v prípade prvkov a zložiek, pre ktoré nie sú definované medzné hodnoty v príslušných normách (napr. Sb v sedimentoch), a v prípadoch hodnotenia takýchto zložiek geologického prostredia, pre ktoré nie sú k dispozícii legislatívne normy (napr. horniny, sneh a pod.).

Na odlíšenie geogénneho a antropogénneho vplyvu na hodnotu pozadia sa z metód štatistickej analýzy používa najčastejšie:

- výpočet korelačných koeficientov; poukazuje na spoločný zdroj prvkov – napr. ak Zn, Pb, Cd a Hg vykazujú koreláciu s organickým uhlíkom, naznačuje to ich antropogénny pôvod; nutný je však prísne odborný prístup, pretože napr. v prípade čiernych bridlíc uvažovaná korelácia nadobúda úplne iný význam;
- clustrová analýza;
- multivariačné štatistické metódy, napr. faktorová analýza a pod.

Kombinovaný prístup vychádza v prevažnej miere z legislatívnych a štatistických postupov, kde sú v matematickej forme spojené medzné hodnoty s absolútnou koncentráciou sledovaných prvkov. Jedným z takýchto parametrov je aj index kontaminácie v rôznych variantoch, ako napr. index geoakumulácie a pod.

Jednou z ďalších kategórií metód je tzv. geochemický prístup. Spočíva v hodnotení environmentálne významného obsahu a vychádza z ohodnotenia koncentrácie prvkov v skúmanej zložke geologického prostredia (vody, pôdy, sedimenty a pod.) z hľadiska toho, či je ich obsah adekvátny daným prírodným podmienkam ich vzniku, teda či zodpovedá prírodným geologickým procesom tvorby chemického zloženia v daných podmienkach. Tento prístup si vyžaduje podrobnú analýzu geochemických procesov jednotlivých zložiek geologického prostredia s predpokladaným kvantitatívnym účinkom geochemických procesov. Je veľmi vhodný najmä na rozlíšenie podielu antropogénne podmieneného obsahu kontaminantov a umožňuje najvhodnejšie hodnotiť podiel antropogénneho znečistenia geologického prostredia. Tento prístup je vhodné používať najmä v prípadoch, keď obsah kontaminantov nedosahuje limitné hodnoty legislatívnych noriem, ich obsah však zjavne prevyšuje koncentráciu, ktorú možno predpokladať v danom geologickom prostredí.

Riečne sedimenty môžu byť všeobecne potenciálnym akumulátorom plyných, kvapalných aj pevných kontaminantov z bodových, líniových a plošných zdrojov znečistenia. Z hľadiska geografických a demografických podmienok Slovenska, kde urbanistické celky a priemyselné centrá sú sústredené najmä do nížinných oblastí a medzihorských depresií, podobne poľnohospodárske aktivity, v mnohých prípadoch

Several approaches or philosophies are presently employed to determine environmentally significant contents of elements/components for the evaluation of the sources and intensity of contamination. The approaches are:

- legislative
- determination of background or pre-industrial (pre-civilization) concentration,
- application of statistical analysis,
- combined,
- geochemical.

The legislative approach is based upon a comparison between measured actual total concentrations of evaluated parameters and threshold (limit) values given in standards applicable to the respective components of the geological environment (in Slovakia e.g. Slovak technical standard no. 75 7111 Drinking water - for groundwaters; Slovak Agriculture Ministry's ruling no. 581/94-540 - for soils, etc.). Contents above (or below) limit levels are regarded as environmentally significant. This approach is handicapped by the fact that the spectrum of analytically detectable elements and components is frequently wider than the spectrum dealt with in environmental standards. Moreover, some standard levels (mostly indirectly or experimentally derived from the daily dose per the average man's weight, lethal dose LD₅₀, exposure time or concentration causing death or deformations of plants and animals) are not always suitable for man-made pollution. The maximum permissible values of Zn (5 mg.l⁻¹) and chlorides (100 mg.l⁻¹) according to the Slovak technical standard 75 7111 Drinking Water are a good example. Waters containing more than 5 mg.l⁻¹ Zn can hardly be found in Slovakia, whereas chloride concentrations over 10 mg.l⁻¹ always indicate secondary contamination except for waters circulating in Tertiary sediments at greater depths. It is worth mentioning that the legislative approach has more or less the character of a basic environmental information and does not deal with the biological availability of elements mentioned in standards which merits more detailed environmental geochemical research and evaluation.

The determination of background or pre-industrial elemental contents is an important step in environmental geochemical research as it provides a good basis for comparisons during follow-up investigations. These values can be identified by techniques which, in a simplified manner, are described as follows:

- average composition of shales applicable as a global standard value,
- fossil sediments laid down in a defined subaquatic environment, applying the conditions of autochthonous or allochthonous origin and regional-effect mechanisms,
- recent sediments from relatively uncontaminated regions,
- dated drillcores of sediments that provide a historical record of effects and changes in the investigated drainage basin which left their imprints in the sediment.

Each of these four techniques has its advantages and disadvantages, and its application depends upon specific natural conditions in the site to be investigated and upon the research objectives. The resulting background values are often influenced by the predominance of a certain rock type (so-called lithogenic effect), occurrence of ore and mineral assemblages, etc.

A number of statistical analyses are employed to determine background values (local or regional background) and the effect of the natural environment upon background concentration, i.e. to partly distinguish geogenic and man-made effects.

The mathematic-statistical approach in modelling environmentally-geochemically significant contents and anomalies is similar to that applied in prospecting geochemistry. It determines mean and/or modified mean values and standard deviations. This approach is recommended mainly for elements and components whose limits are not determined in standards (e. g. Sb in sediments) and for the evaluation of those components of the geological environment that are not dealt with in legislation (e. g. rocks, snow, etc.).

Statistical-analysis techniques most widely used to distinguish geogenic and man-made effects upon background values are as follows:

- calculation of correlation coefficients, which indicates a joint source of elements. E.g. if Zn, Pb, Cd and Hg display correlation with organic carbon, they are probably of man-made origin. However, such correlations should be strictly reviewed, since, e.g., the above-mentioned correlation in black shales has a completely different meaning.
- cluster analysis,
- multivariant statistical methods, e.g. factor analysis, etc.

The combined approach is mostly based upon the legislative and statistical procedures which mathematically combine the limit values with the absolute concentrations of evaluated elements. One of these parameters are the various versions of the contamination index, e.g. geoaccumulation index, etc.

The geochemical approach is a separate category. This technique assesses environmentally significant elemental contents relative to the elemental concentrations in the investigated component of the geological environment (waters, soils, sediments, etc.). It determines whether the elemental contents are adequate to the natural conditions of their formation, i.e. whether they correspond to the natural geological processes forming chemistry under local conditions. This approach entails a detailed analysis of geochemical processes taking place in the respective components of the geological environment and an assumed quantitative effect of the geochemical processes. It is particularly suitable to distinguish man-made contaminants from natural ones and to estimate the proportion of man-made contamination in the geological environment. This approach is applicable mainly when contaminant contents are below limits determined by legislation, but obviously exceed concentrations which can be expected in the local geological environment. In general, stream sediments may potentially accumulate gaseous, liquid and solid contaminants from point, linear and areal sources of pollution. Owing to the geographical and demographic conditions in Slovakia where major towns and industrial centres concentrate largely in lowlands and intermontane depressions, and farming is widespread in lowlands and higher

aj do vyšších polôh, recipientmi a akceptormi kontaminácie bývajú najmä povrchové toky. Charakter a chemické zloženie kontaminantov môžu byť rôznorodé, tak anorganické, ako aj organické. Pomer medzi rozpustenými a pevnými fázami kontaminantov je v prvom rade závislý od charakteru vstupu a následne od interakcií jednotlivých častí životného prostredia. Napríklad kadmium sa dostáva do prírodného prostredia z pevných materiálov (pigmenty, fosfátové hnojivá, kaly a pod.) približne v 10-násobne vyššej koncentrácii ako v rozpustenej forme (Pb-Zn bane, čistiarne splaškových vôd, odpad z výroby batérií a pod.). Toto konštatovanie nadobúda platnosť najmä vtedy, keď z dôvodu krátkeho času zdržania prvku/zložky nenastáva rovnováha medzi kvapalnou a pevnou fázou vo vodnom systéme.

Okrem charakteru, fyzikálno-chemických a chemických vlastností kontaminantov je najdôležitejší proces, ktorý riadi transformáciu chemických látok medzi vodným stĺpcom a sedimentmi – sorpcia. Ide o pomerne zložitý proces, ktorý prebieha pravdepodobne vo viacerých stupňoch. Prvý je rýchly (cca 1 hod.) a v prípade kovov sa adsorbuje takmer ich celý obsah a nasleduje druhý, pomalý proces, trvajúci aj niekoľko dní, keď prebieha difúzia do pevného substrátu. Treba však poznamenať, že kinetika týchto procesov dosiaľ nie je úplne preskúmaná a v prírodných podmienkach je podmienená najmä hydrologickými a chemickými pomermi. Podobne výskum reverzibility adsorpčnej rovnováhy ťažkých kovov ukázal, že ich vlastnosti v prírodných podmienkach sú iné ako výsledky laboratórnych experimentov a možno povedať, že redukovaná reverzibilita kovov je zapríčinená najmä procesmi hydrolyzy a špecifickej adsorpcie. Ďalšími významnými procesmi, resp. faktormi, ktoré vplyvajú na rozdeľovací koeficient, sú biogénna aktivita (biokoncentrácia), klimatické, geochemické (lito-ogénne efekty, zvetrávanie a pod.) a sezónne zmeny.

Veľmi dôležité sú aj faktory, ktoré spôsobujú mobilitu kontaminantov viazaných na častice sedimentov, na ktoré sú viazané ťažké kovy. Vo vzťahu k mobilite, t. j. faktoru, ktorý zvyšuje koncentráciu kovov vo vode, môžeme vyčleniť nasledujúce procesy: acidifikáciu, spôsobenú najmä zvýšenou kyslou depozíciou a výtokmi kyslých banských vôd, zvýšenú salinitu vôd, prítomnosť chelátov ako NTA a EDTA, biometyláciu ako významný biogeochemický fenomén s vplyvom najmä na Hg, As a Sn, oxidačno-redukčné procesy s vplyvom na kovy viazané najmä vo forme sulfidov. Výskum a hodnotenie riečnych sedimentov sú všeobecne sústredené do štyroch etáp, ktoré možno zhrnúť takto: 1. distribúcia prvkov/zložiek a identifikácia zdrojov, 2. poznanie zákonitostí pevná fáza/roztok, 3. štúdie mechanizmov prenosu prvkov/zložiek do biologických systémov, 4. hodnotenie environmentálneho impaktu. Uvedená orientácia výskumu a hodnotenia riečnych sedimentov vyplynula z ich narastajúceho trendu kontaminácie (najmä v oblastiach delt, morských a jazerných sedimentov a riečnych sedimentov najmä Rýna, Temže, Labe a pod.) a v niektorých prípadoch aj z mortality bioty a nepriaznivých zdravotných účinkov na človeka prostredníctvom potravinového reťazca.

Na Slovensku sú výskum a hodnotenie sedimentov prakticky v prvej a čiastočne druhej etape uvedenej schémy, orientované na regionálne geochemické mapovanie sedimentov s cieľom zistiť distribúciu prvkov a identifikovať ich geogénne, resp. antropogénne podmienené anomálie a hodnoty pozadia .

altitudes, contamination ends up primarily in surface streams. The character and chemical composition of both inorganic and organic contaminants are varied. The soluble-to-insoluble-contaminant ratio depends mostly upon the character of incoming substances and upon ensuing interactions with respective parts of the environment. For instance, the amount of cadmium entering the natural environment in a solid form (dyes, phosphate fertilizers, sludges, etc.) is ten times greater than that in a liquid form (Pb-Zn mines, waste-water purification plants, wastes from battery production, etc.). This fact is particularly important when an element or substance travels through the aqueous system so fast that the liquid and solid phase have not time enough to equilibrate.

Apart from the character, physico-chemical and chemical properties of contaminants, another key factor is sorption, i.e. a process controlling the exchange of chemical substances between water column and sediments. The process is fairly complicated, probably composed of several stages. The first one is short (ca. 1 hour), but it adsorbs nearly the entire amount of metals. It is followed by a second, slow process lasting up to several days, when substances from water diffuse into a solid sediment. The kinetics of these processes has not yet been fully explained, but in nature it is controlled largely by hydrological and chemical conditions. Similarly, research of the adsorption-balance reversibility of heavy metals has shown that their properties in nature differ from those in laboratory experiments, and hence metals' reduced reversibility stems mainly from the processes of hydrolysis and specific adsorption. Further important processes or factors governing the distribution coefficient include biogenic activity (bioconcentration), climatic, geochemical (lithogenic effects, weathering, etc.) and seasonal changes.

Factors causing mobility of heavy-metal contaminants bound to sediment particles are extremely important, too. These factors, which increase metal concentrations in water, include two processes: 1) acidification, chiefly due to increased acid deposition, inflows of acid mine waters, presence of chelate complexes such as NTA and EDTA, biomethylation as a major biogeochemical phenomenon influencing mainly Hg, As and Sn; 2) oxidizing-reducing processes affecting metals mainly in the form of sulphides.

Research and evaluation of stream sediments generally consist of four stages which can be summarized as follows:

1. element/component distribution and source identification,
2. recognition of solid-phase/solution principles and regularities,
3. study of transfer mechanisms of elements/components into biological systems,
4. evaluation of environmental impact.

These stages in stream sediment research and evaluation have stemmed from the ever increasing contamination (primarily in deltas, marine and lacustrine sediments, fluvial sediments, notably of the Rhine, Thames, Elbe, etc.) and in some cases also from biota mortality and the adverse impact upon human health through foodchain. Sediment research and evaluation in Slovakia have reached the first and partly the second stage of the above scheme. They are aimed at regional geochemical mapping of sediments in order to identify the distribution of elements and their geogenic and man-made anomalies as well as background values.

LITERATÚRA / REFERENCES

Ashton, Ch. H. a Simmons, D., 1993: Multimedia: an integrated approach combining GIS within the framework of the Water Act 1989. HydroGIS 93: Application of GIS in hydrology and water resources management. IAHS Publ. No. 211, 281 - 287 p.

Backman, B., Bodiš, D., Lahermo, P., Rapant, S. a Tärvinen, T., 1997: Experimental application of groundwater contamination indexes in Finland and Slovakia. Proceedings of Third Conf. of Env. Sciences, Jyväskylä, 127-129 p.

Förstner, U. a Wittmann, G. T. W., 1979: Metal pollution in the aquatic environment. Berlin, Heidelberg, New York, Springer-Verlag.

Müller, G., 1979: Schwermetalle in den Sedimenten des Rheins – Veränderungen seit 1971. Umschau 79, Heft 24, 778-783 p.

Thornton, I.(ed.), 1983: Applied environmental geochemistry. London, Academy Press.

Baudo, R., Giesy, J. a Muntau, H., 1990: Sediments: Chemistry and Toxicity of In-Place Pollutants. Lewis publishers, INC. (Michigan), 405 p.

Fergusson, J. E., 1990: The heavy elements: Chemistry, environmental impact and health effects. Pergamon Press, 614 p.

Förstner, U. a Wittmann, G. T. W., 1979: Metal Pollution in the Aquatic Environment. Springer-Verlag. Berlin Heidelberg New York, 486 p.

Reimann, C. a Caritat, P., 1999: Chemical elements in the environment. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 398 p.

10. Výsledky geochemického mapovania

V Geochemickom atlase Slovenska, časť VI: Riečne sedimenty je opísaná distribúcia 35 prvkov prostredníctvom monoprvkových máp a ich stručná geochemická charakteristika.

Obsah prvkov je študovaný vzhľadom na geologickú stavbu Západných Karpát prostredníctvom priemerného chemického zloženia hlavných litologických typov hornín a tiež nepriamym spôsobom vo vzťahu k metalogéne územia Slovenska. Spočíva vo vytýpaní hlavných a vedľajších prvkov pomocou hlavných a vedľajších minerálov charakteristických pre rudné ložiská a výskyty Slovenska. Je dôležité zdôrazniť, že údaje sústredené v báze dát majú veľký význam pre ďalšie detailnejšie štúdie vedeckého a praktického zamerania. Umožňujú ďalej vytvárať iné mapové a grafické výstupy v prostredí GIS a spájať ich s inými informáciami rozličného charakteru. V tomto štádiu sú prezentované len monoprvkové mapy, ktoré sú relevantné pre distribúciu prvkov v riečnych sedimentoch pre celé územie Slovenska. Je potrebné zdôrazniť, že jednotlivé mapy predstavujú plošný model distribúcie, ktorý nie je korigovaný vzhľadom na geomorfológiu a geologickú stavbu. V mierke 1 : 1 000 000 však poskytuje veľmi virohodný obraz najmä vzhľadom na veľkú štatistickú hustotu odberu (1 vzorka/2 km²) a použitý model, ktorý počítal so základnou sieťou 1 x 1 km². Atlas nepovažujeme za skončenie štúdia a výskumu chemického zloženia riečnych sedimentov, ale za prvý regionálny prehľad, zameraný najmä na opis odberu vzoriek, analytickej techniky, reprodukovateľnosti získaných údajov, na ich uchovanie a demonštráciu ich interpretácie smerom k environmentálnej geochemii a jej aplikácii, napr. geomedicínu a pod.

Analýza riečnych sedimentov odráža v regionálnej mierke najmä chemické zloženie prevládajúcich litotypov v znosovej oblasti, lokálne vplyvy rudnej mineralizácie a ľudské aktivity. Anomálie plošnej distribúcie prvkov majú geogénny, geogénno-antropogénny a antropogénny charakter. Druhý typ je tvorený kumulovaným účinkom geofaktorov a človeka. Príkladom môže byť systém ložisko – ťažba – úprava suroviny – odpad. V závislosti od geochemických vlastností prvkov a ich biopristupnosti majú význam nielen pozitívne – nadpriemerné – anomálie, ale v mnohých prípadoch aj negatívne, kde nedostatok prvku v prírodnom prostredí môže pôsobiť v negatívnej forme. Distribúcia mnohých prvkov prakticky kopíruje geologickú stavbu Západných Karpát, čo je priamym odrazom genézy riečnych sedimentov. Je potrebné upozorniť, že výsledky chemických analýz riečnych sedimentov predstavujú celkový obsah prvku. To znamená, že neumožňujú zistiť formu, v akej je daný prvok prítomný. V takýchto prípadoch sa používa napr. metóda sekvenčných výluhov, ktorej výsledkom je tzv. špeciácia prvku.

Vzájomný vzťah medzi analyzovanými prvkami objasňuje korelačná matica zostavená zo všetkých 24 432 analýz (tab. 6). Vzhľadom na celkový počet vzoriek možno hodnotu korelačného koeficientu $\pm 0,5$ a viac pokladať za štatisticky významnú. As, Ba, Be, Cd, Cr, Mn, Mo, Na, Ni, P, Sb, Se, Sn, Sr a W nevykazujú so žiadnym iným prvkom štatisticky významný korelačný vzťah. Toto zistenie je pomerne prekvapujúce najmä v prípade mangánu, ktorý tvorí v prostredí povrchových tokov hydratované oxidy s pomerne dobrými sorpčnými vlastnosťami. Ostatné významné korelačné vzťahy odrážajú primárnu geochemickú spojitost prvkov v materských horninách a mineráloch (napr. Ca–Mg, B–Li, K–Al, Li, Rb, Bi–Cu, Hg) kombinovaním v zmysle primárne horniny, minerály a hydratované oxidy v riečnych sedimentoch (Fe–Al, Co, Ti, V). Z výsledkov korelačnej matice najmä vplyvom veľkého množstva faktorov na konečné chemické zloženie riečnych sedimentov je veľmi ťažké určiť, resp. vyčleniť antropogénny podiel a zdroj. Na základe viacnásobne vyššieho priemerného obsahu Pb a Zn v riečnych sedimentoch oproti zdrojovým horninovým typom možno predpokladať, že korelačný vzťah Pb–Zn odráža aj pomerne vysoký antropogénny podiel týchto prvkov.

Príkladom na hodnotenie zafaženia územia As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se, Sn, V a Zn môže byť znázornenie stupňa kontaminácie riečnych sedimentov v mapovej forme. Stupeň kontaminácie je suma pomeru koncentrácie prvku v riečnom sedimente k štandardizovanej koncentrácii (A, B, C) pre daný prvok.

Pre najprísnejšie kritérium (hodnoty C uvedené na mape, obr. 8) vyzerá situácia takto: Najvýraznejší geogénno-antropogénny vplyv možno pozorovať v oblasti Spišsko-gemerského rudohoria s historickými, ale aj súčasnými banskými aktivitami. Podobne je to aj v ďalších oblastiach ako Nízke Tatry, Banská Štiavnica, oblasť Pezinka. Vysoké hodnoty stupňa kontaminácie sa nachádzajú v regióne Horná Nitra. Toto územie je charakterizované vysokým podielom chemického priemyslu a ťažbou hnedého uhlia s jeho úpravou a spaľovaním v tepelnej elektrárni.

Index kontaminácie do hodnoty 1,0 sa nachádza aj v nížinných oblastiach a medzi-horských depresiách. Prevažne sú uvedené územia ovplyvňované ľudskými aktivitami. Možno povedať, že na základe hodnotenia distribúcie prvkov v riečnych sedimentoch možno na 70-80 % predpokladať aj kontamináciu pôd. Táto skutočnosť sa ukázala pri hodnotení modelového územia okresu Galanta (2 000 km²) a tiež porovnaním monoprvkových máp riečnych sedimentov a pôd z jednotlivých častí Geochemického atlasu Slovenska.

Hodnotenie chemického zloženia riečnych sedimentov Slovenska korelačnou maticou vytvorenou zo všetkých 24 432 vzoriek (tab. 6) umožnilo vyčleniť základné geochemické asociácie prvkov. Za štatisticky významné sa pokladajú koeficienty korelácie s hodnotou vyššou ako $\pm 0,5$. Z hľadiska zdrojov aj distribúcie má všeobecný význam korelačný vzťah Ca–Mg, ktorý výhradne charakterizuje prítomnosť karbonátov vo forme minerálnej fázy primárneho alebo sekundárneho pôvodu. Korelačný vzťah medzi Al a Fe, Ga, K, Rb, V a Y charakterizuje typickú geochemickú spätosť hliníka v silikátoch kombinovaných s alkalickými kovmi, železom a vzácnymi zeminami. Zvýšené akumulácie lítia v riečnych sedimentoch sú sprevádzané vyšším obsahom bóru. V týchto prípadoch je ich najpravdepodobnejším zdrojom turmalín.

Spoločným zdrojom Bi, Cu a Hg je pravdepodobne rudná mineralizácia a jej výskyty, nemožno však vylúčiť ani ich antropogénne zdroje. Geochemickú spojitost Fe a Al,

10. Results of geochemical mapping

The Geochemical Atlas of Slovakia, part VI: Stream Sediments describes the distribution of 35 elements through single-element maps and their brief geochemical characteristics.

The elemental contents are studied in relation to the geological structure of the Western Carpathians by means of the average chemical composition of major rock types and indirectly in relation to metallogeny in Slovak territory. The study entailed selection of major and minor elements through major and minor minerals typical of ore deposits and occurrences in Slovakia. It should be pointed out that data concentrated in our database will be very useful in ensuing more detailed investigations of scientific and practical character. The data can be employed to compile further maps and graphs in a geographic information system environment and combine them with other information of diverse character. In this stage, we compiled only single-element maps which are relevant for elemental distribution in stream sediments throughout Slovak territory. The respective maps represent an areal distribution model unadjusted to the geological structure and topography. Nevertheless, they present a very reliable picture of reality at a scale of 1 : 1,000,000 mainly thanks to a great statistical density of samples (1 sample per 2 km²) and a model designed for a basic sampling grid of 1 x 1 km². The Atlas does not constitute the end of the study and research of stream sediment chemistry, but the first regional overview aimed primarily at a description of sampling procedures, analytical techniques, reproducibility of data obtained, data storage and interpretation towards environmental geochemistry and its applications such as geomedicine, etc.

The analysis of stream sediments on a regional scale reflects mainly the chemical composition of prevailing rock types in the source area, local effects of ore mineralization and human activities. Areal elemental anomalies are geogenic, geogenic-man-made or man-made. The second type results from the combined effects of geofactors and man. It is exemplified by the system mineral deposit - mining - ore processing - waste. Depending upon the geochemical properties of respective elements and their bioavailability, significant anomalies are not only positive (above the average), but in many cases also negative ones when deficiency of an element in the natural environment can have adverse effects. The distribution of many elements corresponds to the geological structure of the Western Carpathians, a fact that directly reflects the genesis of stream sediments. It is worth mentioning that the results of the stream sediment chemical analyses display the total content of a given element, hence it is impossible to identify their form of occurrence. In such cases, e.g. the sequential leachate method is applied which yields so-called elemental speciation.

Mutual relationships between the analysed elements are explained by a correlation matrix compiled from all 24,432 analyses (Tab. 6). Given the total number of samples, the value of the correlation coefficient ± 0.5 and more can be regarded as statistically significant. As, Ba, Be, Cd, Cr, Mn, Mo, Na, Ni, P, Sb, Se, Sn, Sr and W do not display a statistically significant correlation with any element. This fact is fairly surprising, particularly in the case of manganese which, in surface streams, forms hydrous oxides with quite high sorption capacity. The other significant correlation relationships reflect primary geochemical elemental assemblages in parent rocks and minerals (e. g. Ca–Mg, B–Li, K–Al, Li, Rb, Bi–Cu, Hg) modified by combinations in primary rocks and later in minerals and hydrous oxides in stream sediments (Fe–Al, Co, Ti, V). Due to a multitude of factors influencing the ultimate chemical composition of stream sediments, the results of the correlation matrix can hardly be used to quantify man-made effects and identify man-made sources. Nevertheless, the average Pb and Zn contents in stream sediments several times higher than those in their source rocks suggest that a fairly high percentage of these elements in stream sediments is attributable to man-made contamination.

As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se, Sn, V and Zn contamination of an area can be illustrated through a map of stream sediment contamination. The degree of contamination is equal to the concentration of an element in stream sediment divided by the standard concentration (A, B, C) of that element.

If the most stringent criterium (C values given on the map, Fig. 8) is applied, the case looks like this: The most pronounced geogenic-man-made effects are in the Spišsko-gemerské rudohorie Mts. with historic as well as modern mining. The case is similar in further areas such as Nízke Tatry (Low Tatry) Mts., Banská Štiavnica and Pezinok. Highly contaminated is also the Upper Nitra Basin which has an extensive chemical industry and brown-coal mining, processing and firing in a thermal power plant.

A contamination index of less than 1.0 occurs in lowlands and intermontane depressions most of which are affected by human activities.

The analysis of elemental distribution in stream sediments reveals water contamination with a 70 - 80 % probability. This fact has been demonstrated by the evaluation of a model area in the Galanta district (2,000 km²) and by a comparison of single-element maps of stream sediments and soils in respective parts of the Geochemical Atlas of Slovakia.

The correlation-matrix evaluation of stream sediment chemistry in Slovakia based upon all 24,432 samples (Tab. 6) has allowed us to determine basic geochemical elemental associations. Correlation coefficients over ± 0.5 are considered statistically significant. The Ca–Mg correlation relationship which exclusively characterizes the presence of carbonates as mineral phases of primary or secondary origin is generally useful in identifying their sources and distribution. Correlation relationships between Al and Fe, as well as Ga, K, Rb, V and Y characterize the typical geochemical association of aluminium in silicates combined with alkali metals, iron and rare earths. Increased lithium concentrations in stream sediments are accompanied by a higher boron content, the most likely source of boron being tourmaline.

The common source of Bi, Cu and Hg presumably is ore mineralization and occurrences, but man-made sources cannot be ruled out. A geochemical association of Fe and Al, Co, Ti and V is very well characterized by a correlation analysis where

Tab. 6 Korelačná matica (n=24 432)

Correlation matrix

	Al	As	B	Ba	Be	Bi	Ca	Ce	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Ga	Hg	K	Li	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	P	Pb	Rb	Sb	Se	Sn	Sr	Ti	V	W	Y	Zn	Zr	
Al	1.00																																			
As	0.06	1.00																																		
B	0.03	0.19	1.00																																	
Ba	0.21	0.14	0.02	1.00																																
Be	0.48	0.05	0.15	0.12	1.00																															
Bi	0.04	0.22	0.05	0.29	0.02	1.00																														
Ca	-0.51	-0.01	-0.11	-0.11	-0.50	-0.01	1.00																													
Ce	0.38	0.06	0.07	0.15	0.28	0.01	-0.37	1.00																												
Cd	0.03	0.04	-0.01	0.08	0.02	0.04	0.00	-0.01	1.00																											
Co	0.30	0.09	0.05	0.06	0.13	0.07	-0.13	0.02	0.06	1.00																										
Cr	-0.04	-0.01	0.10	-0.02	0.02	0.00	-0.08	0.01	0.18	0.10	1.00																									
Cu	0.05	0.20	0.05	0.22	0.02	0.52	0.00	0.00	0.11	0.13	0.02	1.00																								
Fe	0.62	0.12	-0.01	0.19	0.21	0.12	-0.24	0.08	0.07	0.51	0.03	0.14	1.00																							
Ga	0.61	0.04	0.02	0.15	0.44	0.03	-0.53	0.24	0.03	0.17	-0.03	0.02	0.33	1.00																						
Hg	0.01	0.17	0.02	0.40	-0.02	0.57	0.02	-0.02	0.02	0.04	0.02	0.40	0.13	-0.01	1.00																					
K	0.52	0.09	0.34	0.19	0.40	0.06	-0.42	0.44	0.02	-0.03	0.00	0.08	0.05	0.42	0.00	1.00																				
Li	0.37	0.06	0.53	0.13	0.29	0.05	-0.16	0.18	0.02	0.11	0.10	0.06	0.17	0.27	0.02	0.55	1.00																			
Mg	-0.27	0.01	-0.09	-0.07	-0.35	0.01	0.64	-0.26	0.01	-0.05	-0.04	0.02	-0.06	-0.31	0.01	-0.27	-0.07	1.00																		
Mn	0.14	0.07	0.01	0.15	0.07	0.05	-0.07	0.02	0.07	0.30	0.00	0.06	0.34	0.06	0.04	-0.01	0.05	-0.07	1.00																	
Mo	0.05	0.15	0.10	0.05	0.05	0.10	-0.02	0.01	0.08	0.10	0.09	0.15	0.13	0.08	0.05	0.09	0.14	0.02	0.09	1.00																
Na	0.44	-0.01	-0.13	0.12	0.22	-0.03	-0.42	0.42	-0.02	-0.13	-0.06	-0.05	0.00	0.24	-0.04	0.29	0.01	-0.26	-0.07	-0.06	1.00															
Ni	0.01	0.03	0.16	0.00	0.03	0.02	0.00	-0.01	0.02	0.16	0.28	0.05	0.05	0.02	0.01	0.07	0.21	0.01	0.05	0.08	-0.10	1.00														
P	0.11	0.07	-0.02	0.12	0.03	0.03	0.04	0.11	0.08	0.04	-0.02	0.06	0.15	0.11	0.05	0.08	0.05	0.00	0.12	0.06	-0.01	0.00	1.00													
Pb	0.05	0.12	0.00	0.09	0.02	0.06	0.01	0.01	0.49	0.08	-0.01	0.15	0.11	0.03	0.03	0.04	0.03	0.03	0.09	0.06	-0.03	0.00	0.09	1.00												
Rb	0.60	0.10	0.32	0.18	0.49	0.06	-0.48	0.37	0.02	0.06	0.00	0.06	0.15	0.56	-0.01	0.83	0.57	-0.33	0.04	0.11	0.15	0.08	0.10	0.02	1.00											
Sb	0.02	0.31	0.12	0.17	0.03	0.40	-0.01	0.04	0.03	0.03	-0.01	0.28	0.05	0.02	0.33	0.05	0.04	0.00	0.02	0.06	0.01	0.00	0.02	0.17	0.05	1.00										
Se	-0.05	0.06	0.00	0.09	-0.06	0.18	0.15	-0.08	0.04	0.02	-0.02	0.13	0.01	0.02	0.15	-0.03	0.08	0.04	0.07	0.08	-0.13	0.05	0.08	0.02	0.02	0.11	1.00									
Sn	0.07	0.08	0.05	0.07	0.05	0.08	-0.04	0.03	0.08	0.09	0.06	0.16	0.23	0.04	0.04	0.06	0.09	-0.01	0.05	0.26	0.00	0.03	0.06	0.09	0.06	0.05	0.01	1.00								
Sr	0.17	0.01	-0.22	0.20	-0.12	0.01	0.32	0.10	0.04	-0.02	-0.13	0.01	0.08	0.01	0.03	-0.07	-0.03	0.12	0.03	-0.02	0.24	-0.06	0.24	0.05	-0.13	0.00	0.12	0.00	1.00							
Ti	0.47	-0.01	-0.05	0.03	0.23	0.00	-0.41	0.24	0.02	0.38	0.01	0.00	0.66	0.19	-0.01	-0.02	-0.07	-0.22	0.16	-0.03	0.18	-0.05	-0.03	0.06	0.01	-0.01	-0.15	0.03	-0.08	1.00						
V	0.57	0.01	-0.04	0.05	0.20	0.01	-0.24	0.06	0.05	0.50	0.01	0.03	0.82	0.28	0.01	-0.03	0.10	-0.06	0.21	0.06	0.02	0.02	0.03	0.09	0.06	-0.01	-0.03	0.05	0.05	0.78	1.00					
W	-0.01	0.02	0.00	0.03	-0.01	0.01	0.01	-0.01	0.22	0.03	0.07	0.04	0.02	0.02	0.00	0.01	-0.01	-0.01	0.03	0.02	-0.02	0.00	0.01	0.27	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.03	0.03	1.00				
Y	0.61	0.12	0.19	0.17	0.47	0.07	-0.59	0.55	0.01	0.24	0.03	0.07	0.42	0.41	0.02	0.47	0.30	-0.36	0.15	0.07	0.22	0.03	0.08	0.05	0.59	0.05	-0.07	0.09	-0.19	0.44	0.35	-0.01	1.00			
Zn	0.06	0.06	0.00	0.12	0.01	0.06	0.02	-0.01	0.49	0.12	0.03	0.18	0.15	0.06	0.04	0.03	0.05	0.02	0.10	0.12	-0.06	0.04	0.21	0.56	0.03	0.03	0.04	0.15	0.06	0.05	0.11	0.21	0.02	1.00		
Zr	0.09	-0.01	0.04	0.04	0.23	-0.02	-0.51	0.55	-0.04	-0.02	0.08	-0.03	-0.02	0.05	-0.03	0.14	-0.13	-0.40	-0.02	-0.07	0.34	-0.07	-0.08	-0.04	0.09	0.00	-0.18	0.00	-0.16	0.40	0.03	-0.01	0.46	-0.08	1.00	

Co, Ti a V veľmi dobre charakterizuje korelačná analýza, kde sa tieto prvky najmä v magmatických procesoch a procesoch zvetrávania navzájom nahrádzajú. Korelačný vzťah medzi Co a Fe naznačuje prednostnú akumuláciu kobaltu na hydratovaných oxidoch najmä železa.

Olovo a zinok, ako sme už uviedli, sú v hlavnej miere v riečnych sedimentoch antropogénneho pôvodu a ich korelačný vzťah naznačuje spoločné zdroje a geochemické bariéry.

Okrem stručnej charakteristiky geochemických asociácií prvkov v riečnych sedimentoch bolo možné z výsledkov stanoviť aj geochemické oblasti. Tie predstavujú prevládajúci horninový typ znosovej oblasti a geochemickú asociáciu prvkov s prevládajúcim zastúpením, hodnotenú z mediánu. Uvedenou kombináciou sa vytvorilo desať geochemických oblastí (tab. 7, 8). Z prevládajúcich horninových typov boli vylúčené kvartérne sedimenty, ktoré z hľadiska zložitosti genézy a veľkého antropogénneho vplyvu nie je možné hodnoverne charakterizovať na tento účel.

Geochemická oblasť s prevládajúcim zastúpením hornín sedimentárneho neogénu je charakterizovaná asociáciou Ca, K, P, Cu, Ni a Sn v riečnych sedimentoch. Uvedenú asociáciu prvkov možno charakterizovať ako litogénnu a biogénno-antropogénnu. V podstate odráža už uvedené všeobecné vzťahy ako pri korelačnej analýze všetkých vzoriek. Navyše, k Ca–Mg sa v tejto geochemickej oblasti priraďuje aj Sr, pôvodom pravdepodobne z evaporitov.

Horninové prostredie vulkanického neogénu je charakterizované ako geochemická oblasť s hlavnou asociáciou Al, Na, Fe, Ti, V, Sr a stopovými prvkami Cu, Pb, Zn, V, Ga a Co. Významnú koreláciu v tejto geochemickej oblasti, ktorá charakterizuje rudnú mineralizáciu, predstavuje Cu, Cd, Pb a Zn.

Geochemická oblasť vnútrokarpatského paleogénu je charakterizovaná asociáciou Ca, Na, Li, Cr a Ni. Vzájomné geochemické vzťahy medzi prvkami sú na základe korelačnej analýzy veľmi zložené a nemožno jednoznačne vyčleniť geogénne a antropogénne vplyvy a zdroje.

Znosové oblasti, tvorené horninami kriedy a paleogénu vonkajších Karpát, možno charakterizovať ako geochemickú oblasť s hlavným zastúpením B, Cr, Be, Co, Ga, Bi a Ni v riečnych sedimentoch. Dominantné je najmä zastúpenie chrómu, ostatné prvky z uvedenej asociácie prevládajú najmä v povodiach tvorených väčším podielom ílovcov nad pieskvcami, kde sú aj vhodnejšie podmienky na sorpčné procesy prebiehajúce na ílových mineráloch.

Riečne sedimenty oblastí karbonátov mezozoika tvoria dominantnú geochemickú oblasť charakterizovanú asociáciou Ca a Mg. Ostatné prvky tu možno vo všeobecnosti pokladať za deficitné so zložitými geochemickými vzťahmi ovplyvnenými chemickým zložením vápencov a dolomitov a antropogénnou činnosťou.

Riečne sedimenty nekarbonatických hornín mezozoika, ktoré sú tvorené najmä pieskvcami a bridlicami, tvoria geochemickú oblasť s asociáciou Ca, K, Mg, Li a Ni. Táto geochemická oblasť je do veľkej miery ovplyvnená prítomnosťou karbonátov a geochemickými bariérami.

Riečne sedimenty v znosových oblastiach tvorených paleozoickými horninami možno rozdeliť na dve geochemické podoblasti charakterizované podobnou asociáciou prvkov. Prvú tvoria horniny mladšieho paleozoika Západných Karpát, charakterizované širokou asociáciou As, B, Ba, Be, Ce, Co, Cu, Fe, Ga, Hg, K, Li, Mn, Na, Ni, Rb, Sb, Sn, Y, Zn a Zr. Druhá geochemická podoblasť, tvorená horninami staršieho paleozoika gemerika, sa odlišuje navyše prevládajúcim zastúpením Co, Hg, Mn, Ni, Zn a deficitom Hg a P. Obidve široké asociácie sú podmienené najmä zastúpením horninových typov a početnými rudnými ložiskami a výskytmi spojenými s ťažbou a úpravou.

Geochemická oblasť s dominantným zastúpením asociácie Al, As, Ba, Be, Ce, Co, Cu, Fe, Ga, K, Na, P, Rb, Y a Zr je typická pre oblasti tvorené kryštalinikom tatrika a veporika. Prevládajúcimi zdrojmi prvkov sú materské horniny a početné rudné ložiská a výskyty.

Riečne sedimenty zo znosových území tvorených plutonitmi centrálnych Západných Karpát tvoria geochemickú oblasť zastúpenú asociáciou Al, Ba, Be, Ce, Ga, K, Li, Na, P, Rb, Sn, Sr a Zr.

these elements substitute for each other, notably in magmatic and weathering processes. A correlation relationship between Co and Fe suggests preferential accumulation of Co on hydrous oxides, particularly of iron.

As mentioned above, lead and zinc in stream sediments are largely of man-made origin and their correlation relationship suggests common sources and geochemical barriers.

Apart from a brief characteristics of geochemical elemental associations in stream sediments, the results were also used to determine geochemical areas. These represent the prevailing rock type in the source area and the predominant geochemical elemental association assessed on the basis of median. This combination yielded ten geochemical areas (Tab. 7, 8). Quaternary sediments were excluded from the prevailing rock types since they cannot be reliably characterized for this purpose because of their complex history and great man-made effect.

The geochemical area dominated by Neogene sedimentary rocks is characterized by the assemblage Ca, K, P, Cu, Ni and Sn in stream sediments. This elemental assemblage can be regarded as lithogenic and biogenic-man-made. It essentially reflects the above-mentioned general relationships as in the correlation analysis of all samples. In addition, Ca-Mg in this geochemical area are accompanied by Sr which probably originates from evaporites.

The rock environment of the volcanic Neogene makes up a geochemical area characterized by the major association Al, Na, Fe, Ti, V, Sr and trace elements Cu, Pb, Zn, V, Ga and Co. A significant correlation between Cu, Cd, Pb and Zn characterizes the ore mineralization in this geochemical area.

The Inner-Carpathian Paleogene geochemical area has a characteristic assemblage Ca, Na, Li, Cr and Ni. Correlation analysis has revealed complicated geochemical relationships between elements, hence it is impossible to identify geogenic and man-made effects and sources.

Source areas of the Outer Carpathian Cretaceous and Paleogene can be characterized as a geochemical area whose stream sediments are dominated by B, Cr, Be, Co, Ga, Bi and Ni. Chromium is particularly abundant, whereas the other above elements have high contents mainly in drainage basins where claystones prevailing over sandstones create favourable conditions for sorption processes on clay minerals.

Stream sediments in areas underlain by Mesozoic carbonates form a dominant geochemical area characterized by the Ca-Mg association. The other elements can generally be regarded as deficient with complex geochemical relationships affected by the chemical composition of limestones and dolomites and human activities.

Stream sediments in areas underlain by noncarbonate Mesozoic rocks, notably sandstones and shales, make up a geochemical area with the typical association Ca, K, Mg, Li and Ni. This geochemical area is strongly influenced by the presence of carbonates and geochemical barriers.

Stream sediments in source areas underlain by Paleozoic rocks may be divided into two geochemical subareas with similar elemental associations. The first consists of Late Paleozoic Western Carpathian rocks characterized by the wide association As, B, Ba, Be, Ce, Co, Cu, Fe, Ga, Hg, K, Li, Mn, Na, Ni, Rb, Sb, Sn, Y, Zn and Zr. The other geochemical subarea consisting of Early Paleozoic Gemeric rocks is distinguished by the prevalence of Co, Hg, Mn, Ni, Zn and deficiency of Hg and P. Both these wide associations are controlled largely by the percentages of respective rock types and a multitude of ore deposits and occurrences with mining and mineral processing.

The geochemical area dominated by the assemblage Al, As, Ba, Be, Ce, Co, Cu, Fe, Ga, K, Na, P, Rb, Y and Zr is typical of areas underlain by the Tatric and Veporic crystalline units. Elements in this area mostly originate from parent rocks and numerous ore deposits and occurrences.

Stream sediments from source areas dominated by plutonic rocks of the Central Western Carpathians form a geochemical area with the association Al, Ba, Be, Ce, Ga, K, Li, Na, P, Rb, Sn, Sr and Zr.

ZÁKLADNÉ ŠTATISTICKÉ CHARAKTERISTIKY OBSAHOU PRVKOV

TAB. 7

BASIC STATISTICAL CHARACTERISTICS OF ELEMENT CONCENTRATIONS

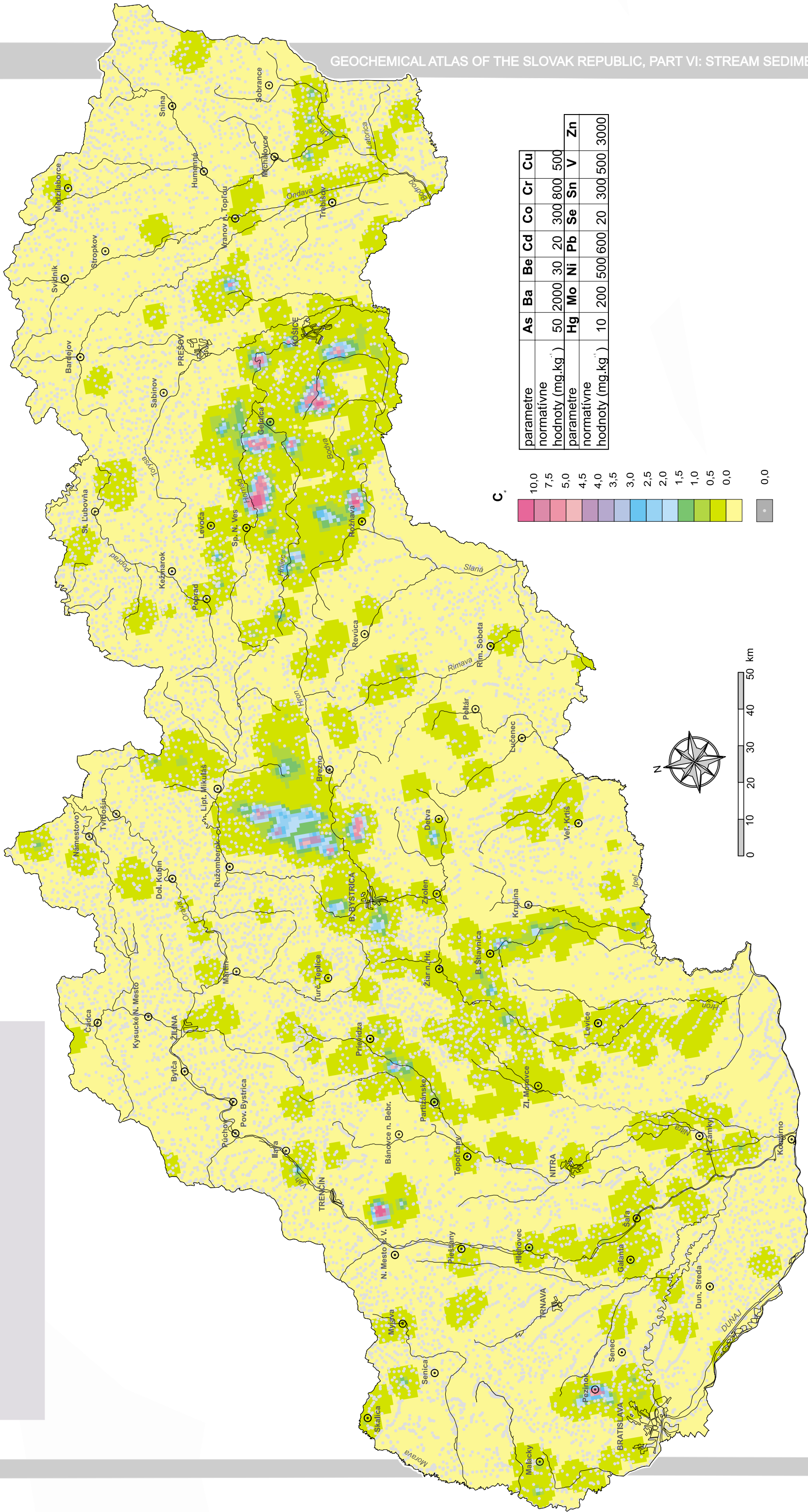
V RIEČNYCH SEDIMENTOCH PODĽA LITOLOGICKÝCH TYPOV

IN STREAM SEDIMENTS REGARDING LITOGEOCHEMICAL TYPES

		<i>Riečne sedimenty oblastí sedimentárneho neogénu</i> (n = 8521) <i>Stream sediments areas of neogene sediments</i>			<i>Riečne sedimenty oblastí vulkanického neogénu</i> (n = 2790) <i>Stream sediments areas of Neogene volcanics</i>			<i>Riečne sedimenty oblastí vnútrokarpatského paleogénu</i> (n = 2579) <i>Stream sediments areas of the Inner Carpathian Paleogene</i>			<i>Riečne sedimenty oblastí kriedy a paleogénu vonkajších Karpát</i> (n = 2818) <i>Stream sediments areas of the Outer Carpathian Cretaceous and Paleogene</i>			<i>Riečne sedimenty oblastí karbonátov mezozoika</i> (n = 1296) <i>Stream sediments areas of Mesozoic Carbonatic rocks</i>		
<i>Prvok</i> <i>Element</i>	<i>Jednotka</i> <i>Unit</i>	<i>Mean</i>	<i>Median</i>	<i>Standard Deviation</i>	<i>Mean</i>	<i>Median</i>	<i>Standard Deviation</i>	<i>Mean</i>	<i>Median</i>	<i>Standard Deviation</i>	<i>Mean</i>	<i>Median</i>	<i>Standard Deviation</i>	<i>Mean</i>	<i>Median</i>	<i>Standard Deviation</i>
Al	%	5,78	5,77	1,26	6,92	7,05	1,07	5,19	5,16	1,05	5,65	5,63	0,923	5,11	5,34	1,77
As	mg.kg ⁻¹	13,09	6,87	51,10	8,31	5,04	16,77	9,19	5,66	29,30	5,76	5,22	3,77	9,34	7,27	11,25
B	mg.kg ⁻¹	65,69	60,83	30,63	39,43	39,17	14,51	65,96	65,00	29,76	74,32	73,33	14,41	73,25	63,75	45,22
Ba	mg.kg ⁻¹	500,7	453,59	418,5	501,4	483,2	137,7	435,2	388,6	440,6	396,9	378,2	134,4	505,4	382,4	760,6
Be	mg.kg ⁻¹	1,53	1,50	0,912	1,60	1,58	0,542	1,30	1,27	0,701	1,90	1,90	0,602	1,10	0,975	0,794
Bi	mg.kg ⁻¹	0,304	0,217	0,429	0,333	0,200	0,430	0,414	0,137	3,03	0,194	0,200	0,113	0,338	0,225	0,683
Ca	%	2,68	1,72	2,82	1,93	1,60	1,60	3,51	2,55	3,00	1,56	0,937	1,80	6,45	4,21	5,92
Ce	mg.kg ⁻¹	63,61	62,58	18,16	59,67	59,00	15,09	59,00	55,25	20,65	57,49	56,00	13,43	56,13	55,12	25,57
Cd	mg.kg ⁻¹	0,274	0,083	0,820	0,745	0,133	3,30	0,213	0,125	0,234	0,188	0,083	0,287	0,526	0,225	2,07
Co	mg.kg ⁻¹	8,63	7,67	4,92	12,18	11,67	6,09	7,45	7,25	4,62	9,26	8,92	3,39	6,99	6,75	4,62
Cr	mg.kg ⁻¹	76,04	68,33	66,41	58,93	50,83	55,98	103,3	83,75	173,3	99,78	87,50	44,65	65,33	53,75	77,88
Cu	mg.kg ⁻¹	38,65	19,92	134,4	36,92	20,75	68,14	36,98	16,75	199,7	25,77	24,33	17,62	27,74	19,50	44,68
Fe	%	2,92	2,77	1,06	4,23	4,067	1,32	2,47	2,39	0,853	2,73	2,70	0,747	2,44	2,43	0,973
Ga	mg.kg ⁻¹	14,12	14,17	5,55	15,75	15,42	5,84	10,46	10,50	4,75	16,40	16,00	4,98	11,41	11,50	6,59
Hg	mg.kg ⁻¹	0,318	0,083	1,33	0,262	0,112	1,21	0,821	0,095	6,23	0,120	0,050	0,872	0,239	0,091	1,08
K	%	1,55	1,53	0,343	1,36	1,33	0,336	1,48	1,48	0,312	1,62	1,60	0,266	1,51	1,49	0,580
Li	mg.kg ⁻¹	29,55	28,17	9,01	24,23	23,00	6,29	31,71	30,75	10,25	37,97	37,33	9,78	31,88	29,87	13,94
Mg	%	1,02	0,805	0,810	1,07	0,890	0,807	1,20	0,915	0,944	0,712	0,686	0,250	2,30	1,60	1,99
Mn	mg.kg ⁻¹	1025,3	803,6	1058,4	1384,7	1205,8	938,5	928,4	757,5	756,0	902,4	785,8	620,2	975,2	646,2	1482,9
Mo	mg.kg ⁻¹	0,438	0,333	0,889	0,403	0,317	0,565	0,561	0,425	0,675	0,556	0,383	0,676	0,374	0,275	0,362
Na	%	0,883	0,853	0,281	0,923	0,889	0,264	0,917	0,902	0,261	0,876	0,879	0,218	0,816	0,721	0,475
Ni	mg.kg ⁻¹	24,85	22,17	28,74	17,25	13,67	24,87	28,95	25,00	30,37	36,46	34,50	13,65	23,10	20,50	15,04
P	mg.kg ⁻¹	998,6	850,0	744,1	968,3	800,0	597,9	787,2	675,0	431,2	544,8	500,0	337,8	876,3	775,0	540,7
Pb	mg.kg ⁻¹	19,60	13,67	31,34	38,89	18,75	97,97	15,80	12,25	23,5	13,31	11,92	10,00	23,41	15,75	32,84
Rb	mg.kg ⁻¹	93,74	93,08	22,17	87,12	84,75	24,15	82,68	82,50	18,63	96,23	94,50	17,06	84,86	86,50	31,41
Sb	mg.kg ⁻¹	2,21	0,630	8,71	1,07	0,592	1,99	7,16	0,650	69,47	0,877	0,417	3,25	1,63	0,800	3,54
Se	mg.kg ⁻¹	0,280	0,200	0,401	0,242	0,167	0,251	0,315	0,250	0,496	0,329	0,267	0,307	0,348	0,300	0,266
Sn	mg.kg ⁻¹	3,49	2,67	4,412	3,18	2,08	3,85	2,97	2,25	5,06	2,50	2,33	1,18	2,79	2,25	1,85
Sr	mg.kg ⁻¹	134,9	122,2	59,62	171,4	157,5	65,31	155,47	135,4	62,77	115,6	106,4	38,47	137,3	119,7	57,86
Ti	mg.kg ⁻¹	4973,3	4842,5	1675,6	6812,6	6346,7	2423,24	4293,9	4250,0	929,3	4487,6	4486,7	552,2	3718,4	3717,5	1443,5
V	mg.kg ⁻¹	73,90	69,42	29,81	120,0	112,5	47,85	64,82	61,25	19,28	74,29	74,17	18,94	59,58	58,75	23,69
W	mg.kg ⁻¹	2,73	2,50	2,034	2,69	2,50	1,61	2,53	2,50	0,28	2,25	2,50	1,04	2,81	2,50	2,55
Y	mg.kg ⁻¹	30,61	31,17	8,66	31,22	31,42	7,48	24,06	23,37	8,48	27,33	27,50	5,47	25,94	27,25	12,52
Zn	mg.kg ⁻¹	119,2	80,08	142,1	174,6	91,67	339,62	83,19	65,25	72,02	87,20	74,67	132,7	107,7	82,75	94,74
Zr	mg.kg ⁻¹	434,3	416,8	181,0	404,3	387,9	155,4	350,7	337,2	149,4	438,1	420,0	134,4	324,3	313,7	167,4

ZÁKLADNÉ ŠTATISTICKÉ CHARAKTERISTIKY OBSAHOV PRVKOV								TAB. 8		BASIC STATISTICAL CHARACTERISTICS OF ELEMENT CONCENTRATIONS							
V RIEČNYCH SEDIMENTOCH PODĽA LITOLOGICKÝCH TYPOV								IN STREAM SEDIMENTS REGARDING LITOGEOCHEMICAL TYPES									
		Riečne sedimenty oblastí nekarbo- natických sedimentov mezozoika (n = 1566) Stream sediments areas of non carbonatic rock of Mesozoic			Riečne sedimenty oblastí mladšieho paleozoika centrálnych Západných Karpát (n = 770) Stream sediments areas of the Late Paleozoic of Central West Carpathians			Riečne sedimenty oblastí staršieho paleozoika gemerika (n = 327) Stream sediments areas of the Early Paleozoic of Gemericum			Riečne sedimenty oblastí kryštalinika tatrika a veporika (n = 740) Stream sediments areas of the crystalline units of Tatricum and Veporicum			Riečne sedimenty oblastí plutonitov centrálnych Západných Karpát (n = 1256) Stream sediments areas of the plutonic rocks of Central West Carpathians			
Prvok	Jednotka	Mean	Median	Standard	Mean	Median	Standard	Mean	Median	Standard	Mean	Median	Standard	Mean	Median	Standard	
Element	Unit			Deviation			Deviation			Deviation			Deviation			Deviation	
Al	%	5,30	5,39	1,44	6,62	6,66	1,13	6,88	6,88	1,25	7,05	7,20	1,11	7,11	7,35	1,27	
As	mg.kg ⁻¹	12,93	6,67	34,13	25,58	9,90	97,29	49,20	16,60	168,7	24,59	9,63	53,00	13,62	5,38	34,09	
B	mg.kg ⁻¹	73,43	68,00	32,97	104,2	86,87	66,87	110,1	92,50	73,40	53,63	50,00	29,21	41,72	35,00	23,03	
Ba	mg.kg ⁻¹	494,5	431,8	301,6	620,5	542,9	550,7	520,4	506,7	160,5	635,5	607,0	228,4	720,5	681,3	264,2	
Be	mg.kg ⁻¹	1,15	1,08	0,799	2,02	2,05	0,649	2,44	2,47	0,784	1,95	1,97	0,787	1,89	1,90	0,720	
Bi	mg.kg ⁻¹	0,369	0,220	0,697	0,510	0,325	0,727	1,65	0,550	3,81	0,293	0,200	0,332	0,332	0,133	1,60	
Ca	%	5,36	4,01	4,72	1,32	0,842	1,42	0,959	0,502	1,62	1,61	1,14	1,68	1,91	1,22	2,21	
Ce	mg.kg ⁻¹	59,99	57,40	22,80	68,35	64,62	19,30	72,33	66,75	29,25	79,09	71,33	31,93	84,67	78,00	30,67	
Cd	mg.kg ⁻¹	0,309	0,140	0,512	0,415	0,200	1,08	0,515	0,300	0,765	0,327	0,167	0,572	0,331	0,133	0,609	
Co	mg.kg ⁻¹	8,38	8,00	5,23	8,84	7,75	5,03	11,27	10,00	7,85	9,74	9,00	4,69	6,34	5,67	4,39	
Cr	mg.kg ⁻¹	62,09	56,00	38,03	62,83	56,25	36,94	72,07	66,25	34,71	62,65	57,50	36,81	45,08	40,00	31,12	
Cu	mg.kg ⁻¹	40,33	19,70	91,84	57,48	22,00	159,6	126,2	33,50	268,9	28,84	21,33	39,40	22,90	14,00	123,2	
Fe	%	2,49	2,42	0,975	3,22	3,00	1,15	3,55	3,46	1,04	3,15	3,10	1,01	2,57	2,42	0,908	
Ga	mg.kg ⁻¹	12,14	12,00	6,47	16,05	15,75	4,69	16,23	16,75	4,33	20,91	20,33	6,23	18,45	18,33	5,78	
Hg	mg.kg ⁻¹	0,225	0,090	0,873	0,567	0,180	1,85	1,19	0,400	3,68	0,129	0,070	0,350	0,114	0,083	0,191	
K	%	1,59	1,56	0,500	1,85	1,80	0,429	2,00	1,99	0,512	1,83	1,80	0,430	1,88	1,84	0,438	
Li	mg.kg ⁻¹	34,07	32,70	12,50	38,67	35,50	13,87	41,55	39,50	11,39	29,89	28,00	10,01	32,37	31,00	10,01	
Mg	%	1,73	1,20	1,65	1,031	0,832	0,765	0,835	0,730	0,411	1,12	0,963	0,783	0,953	0,777	0,670	
Mn	mg.kg ⁻¹	1000,6	714,0	1505,1	1290,9	883,7	1559,5	1372,9	1140,0	877,9	1017,7	826,7	1068,4	841,5	726,7	595,8	
Mo	mg.kg ⁻¹	0,507	0,380	0,498	0,542	0,425	1,10	0,648	0,425	0,681	0,575	0,433	0,546	0,398	0,300	0,463	
Na	%	0,850	0,770	0,446	1,21	1,15	0,463	1,03	0,980	0,476	1,40	1,41	0,484	1,69	1,72	0,567	
Ni	mg.kg ⁻¹	25,66	22,40	21,72	24,16	21,75	16,57	29,64	26,00	21,62	25,77	21,67	25,87	18,02	13,33	33,31	
P	mg.kg ⁻¹	838,4	760,0	417,3	882,3	850,0	402,5	831,2	750,0	430,6	958,0	866,7	693,7	1083,3	1000,0	457,8	
Pb	mg.kg ⁻¹	24,64	15,40	58,11	23,54	13,75	44,72	32,32	16,00	66,63	18,51	15,33	20,52	20,28	14,67	30,19	
Rb	mg.kg ⁻¹	89,16	86,90	28,49	109,4	106,9	25,34	121,4	122,5	30,69	107,4	104,5	30,00	105,17	104,0	25,29	
Sb	mg.kg ⁻¹	5,88	0,740	41,65	24,10	1,95	123,3	22,24	3,72	83,59	3,76	0,733	15,34	4,52	0,600	25,22	
Se	mg.kg ⁻¹	0,340	0,260	0,330	0,217	0,150	0,220	0,191	0,075	0,218	0,297	0,233	0,259	0,325	0,200	0,422	
Sn	mg.kg ⁻¹	3,04	2,20	4,25	5,02	3,25	8,67	7,35	4,00	9,90	3,57	2,67	3,40	3,29	2,67	3,09	
Sr	mg.kg ⁻¹	168,8	145,5	107,7	112,2	101,2	47,00	79,73	74,25	31,48	166,0	144,7	88,08	247,5	220,0	118,4	
Ti	mg.kg ⁻¹	3945,4	3806,0	1411,6	5310,8	5170,0	1388,6	5558,2	5402,5	1398,7	5351,1	5216,7	1461,2	4383,6	4106,7	1645,9	
V	mg.kg ⁻¹	62,22	60,00	23,68	76,90	72,50	24,11	81,82	77,50	24,56	80,88	80,00	25,41	63,70	60,00	27,21	
W	mg.kg ⁻¹	2,67	2,50	0,925	2,66	2,50	1,93	2,67	2,50	1,15	2,80	2,50	1,43	2,75	2,50	3,52	
Y	mg.kg ⁻¹	26,38	26,60	11,28	40,04	39,50	9,29	45,55	46,25	10,76	36,50	35,33	11,49	31,57	30,67	11,05	
Zn	mg.kg ⁻¹	107,7	79,40	92,75	116,0	84,50	136,8	129,1	96,00	102,1	103,8	85,50	67,22	98,45	79,33	96,02	
Zr	mg.kg ⁻¹	353,2	334,0	174,5	478,9	453,4	170,5	483,2	450,7	183,2	480,7	464,0	155,1	502,3	454,8	250,7	

C_d
Stupeň znečistenia pre:
Contamination degree for:
As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg,
Mo, Ni, Pb, Se, Sn, V, Zn



Obr. 8
Fig. 8

Hliník (Al)

(atómová hmotnosť 26,982; atómové číslo 13)

Hliník je kovový, litofilný hlavný prvok, ktorý sa v prírodnom prostredí vyskytuje v oxidačnom stupni +3. Po kyslíku a kremíku je to tretí prvok, ktorý má najvyššie zastúpenie v zemskej kôre.

V magmatických procesoch je hliník viazaný na hlavné a neskoršie štádium kryštalizácie. V horninách je prítomný v podobe silikátových minerálov v kombinácii s alkalickými kovmi, kovmi alkalických zemín a železom. V kryštalických mriežkach mafických minerálov nahrádza titán, železo a chróm.

Hlavnými minerálmi hliníka sú korund, spinely, granát, andaluzit, staurolit a sillimanit, z horninotvorných minerálov sú to pyroxény, amfiboly, sludy, plagioklasy, kaolinit a pod. V procesoch zvetrávania živce a tmavé minerály s obsahom hliníka a vápnika zvetrávajú pomerne ľahko, zatiaľ čo K živce a oligoklas sú odolnejšie. Rozpustený hliník je pravdepodobne sorbovaný na ílových mineráloch. V stredne humídnych podmienkach sa tvorí prevažne illit, v tropických klimatických podmienkach hliník migruje pomaly a tvorí kaolinit a hlavný priemyselný zdroj hliníka – bauxit (tzv. laterity, kde sa akumuluje spolu so železom).

Hliník je jeden z priemyselne najdôležitejších ľahkých kovov.

Do životného prostredia sa dostáva v podobe priemyselného odpadu. Vzhľadom na jeho vysoký geogénny obsah je veľmi ťažké určiť podiel antropogénnej kontaminácie.

Distribúcia hliníka v riečnych sedimentoch dobre korešponduje s geologickou stavbou Západných Karpát. Priemerný obsah Al v riečnych sedimentoch je $5,8 \pm 1,4$ %, čo je nižšia hodnota ako v jednotlivých horninových typoch Slovenska, s výnimkou pieskovcov.

Najvyšší obsah v intervale 7-9 % je viazaný na znosové oblasti kryštalinika jadrových pohorí a neogénnych vulkanických hornín, najmä andezitov a porfýrov.

Zvýšený obsah hliníka tvoria aj regionálne anomálie vo vonkajšom flyšovom pásme. Sú viazané na ílovce lupkovských vrstiev duklianskej jednotky s najvyšším podielom illitu.

Najvyšší obsah hliníka majú najstaršie litotypy, medzi ktoré patrí aj uvedené súvrstvie. Naopak, pieskovce majú najnižší priemerný obsah hliníka. Uvedená distribúcia Al je v dobrej zhode s distribúciou Ga a Be, čo vysvetľuje aj ich spoločné anomálie v oblasti vonkajšieho flyšového pásma.

Okrem uvedenej najnižšej koncentrácie hliníka sa v intervale 2-4,6 % vyskytujú anomálie v regiónoch budovaných prevažne mezozoickými karbonátovými horninami.

Aluminium (Al)

(atomic weight 26.982; atomic number 13)

Aluminium is a major metallic lithophile element naturally occurring in the oxidation state +3. It is the third most abundant element in the earth's crust after oxygen and silicon.

In magmatic processes, aluminium is associated with the main and late crystallization stages. Aluminium in rocks is combined with alkali metals, alkali-earth metals and iron in silicate minerals. In the crystal lattices of basic minerals it substitutes for titanium, iron and chromium.

The main aluminium minerals comprise corundum, spinels, garnets, andalusite, stauroite, sillimanite and the rock-forming minerals pyroxenes, amphiboles, micas, plagioclases, kaolinite, etc.

In weathering processes, aluminium-containing feldspars and basic minerals disintegrate fairly readily, whereas K-feldspars and oligoclase are more weathering-resistant. The released aluminium is probably adsorbed on clay minerals. Under moderately humid conditions, the most abundant newly formed aluminium-bearing mineral is illite, whereas under tropical conditions aluminium migrates slowly to form kaolinite and the main economic source of aluminium - bauxite (so called laterites in which aluminium accumulates together with iron).

From an economic point of view, aluminium ranks among the most important light metals. It is released into the environment as industrial wastes. Because of its high natural content it is extremely difficult to determine the share of man-made contamination.

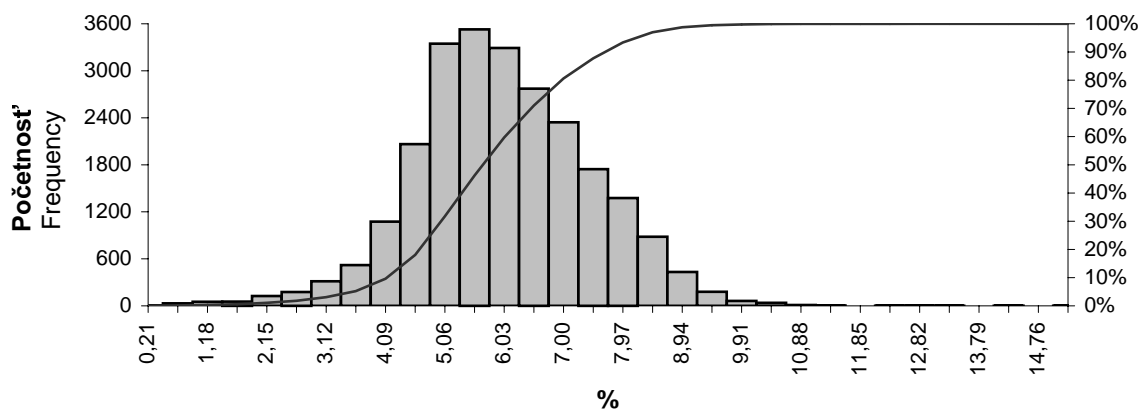
Aluminium distribution in stream sediments well corresponds to the geological structure of the Western Carpathians. The average content of Al in stream sediments amounts to 5.8 ± 1.4 % and is lower than the average Al values in respective rock types in Slovakia except for sandstones.

The highest contents ranging from 7 to 9 % Al are found in the source areas of the crystalline units of the core mountains and Neogene volcanics, notably andesites and porphyries.

Increased aluminium contents form regional anomalies also in the Outer Flysch belt. These are associated with claystones of the Lupkov Member of the Dukla unit which have the highest illite content. The highest aluminium values are found in the oldest lithotypes which include also the Dukla unit. In contrast, the lowest average aluminium contents are in sandstones. This Al distribution well corresponds to the distributions of Ga and Be, which explains their joint anomalies in the Outer Flysch belt.

Apart from the above-mentioned lowest aluminium concentrations, other lows ranging from 2 to 4.6 % Al occur in regions dominated by Mesozoic carbonates.

Al	
HLINÍK ALUMINIUM %	
Statistické parametre Statistics Parametres	
Aritmet. priemer Arithmetic mean	5,76
Štandardná odchýlka Standard Deviation	1,43
Geometr. priemer Geometr. Mean	5,56
Median Medián	5,68
Minimum Minimum	0,21
Maximum Maximum	14,77
25. percentil	4,84
75. percentil	6,70
99. percentil	9,05
Hladina významnosti (95 %) Confidence Level (95 %)	0,02
Detekčný limit Detection limit	0,01
Počet vzoriek pod detekčným limitom	0
Number of samples below detection limit	



Triedy Classes	Početnosť Frequency	Kumulatívne % Cumulative %	Triedy Classes	Početnosť Frequency	Kumulatívne % Cumulative %
0,21	2	0,01	7,97	1376	93,39
0,69	32	0,14	8,45	882	96,00
1,18	52	0,35	8,94	432	98,77
1,66	54	0,57	9,42	179	99,50
2,15	125	1,08	9,91	63	99,76
2,63	177	1,81	10,39	39	99,92
3,12	314	3,09	10,88	11	99,96
3,60	520	5,22	11,36	4	99,98
4,09	1075	9,62	11,85	0	99,98
4,57	2064	18,07	12,33	1	99,98
5,06	3346	31,77	12,82	1	99,99
5,54	3529	46,21	13,30	1	99,99
6,03	3291	59,68	13,79	0	99,99
6,51	2772	71,03	14,27	1	100,00
7,00	2343	80,62	14,76	0	100,00
7,48	1745	87,76	>14,76	1	100,00

AI

AI

Hliník
Aluminium

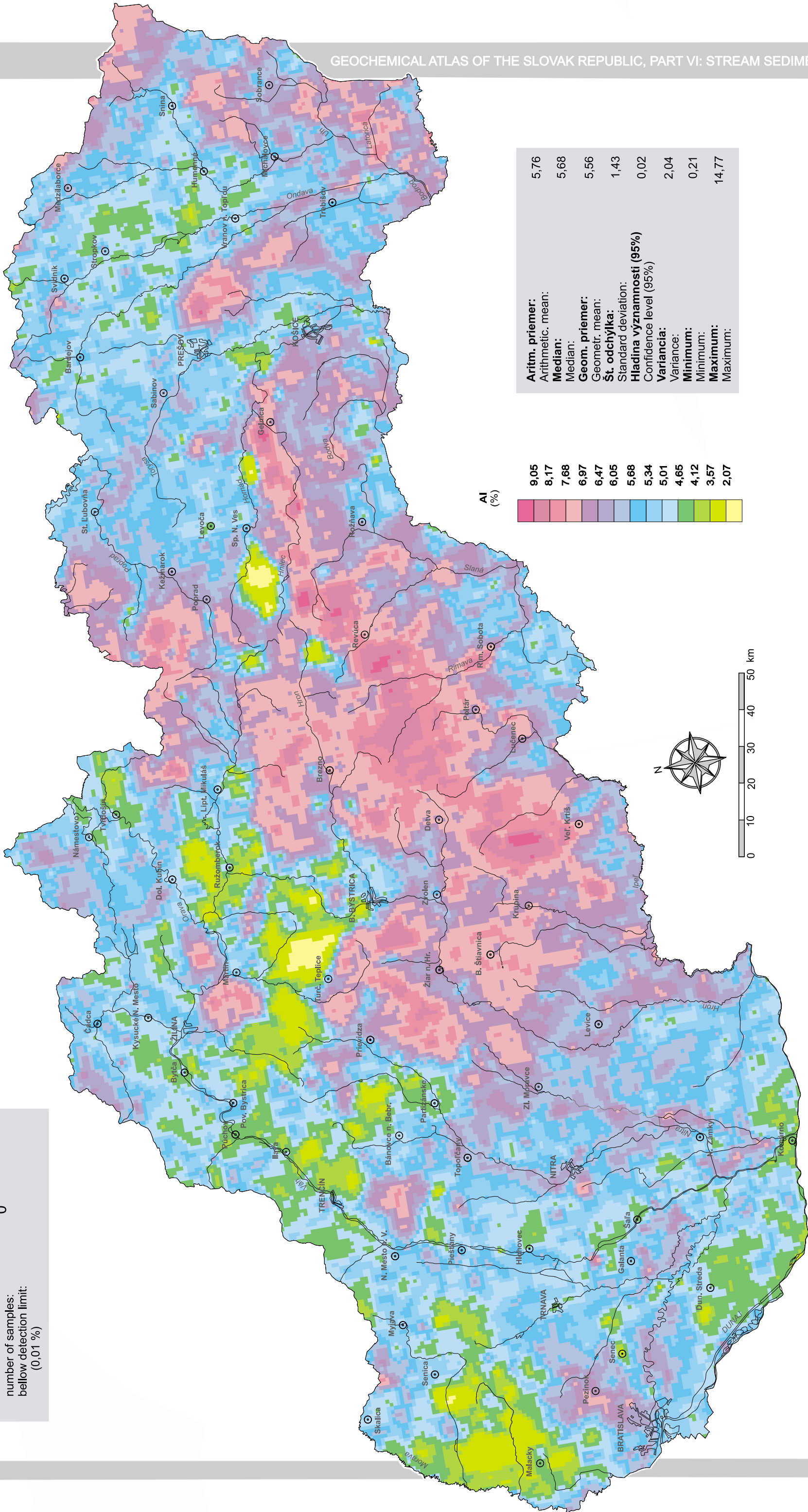
počet vzoriek:
number of samples:

24 432

počet vzoriek:
pod detekčným limitom:
(0,01 %)

0

number of samples:
below detection limit:
(0,01 %)



Arzén (As)

(atómová hmotnosť 74,9216; atómové číslo 33)

Arzén sa v prírodných podmienkach vyskytuje v oxidačnom stupni -3,0, +3 a +5, pričom prevláda +3 a +5. Je to chalkofilný stopový prvok, ktorý vystupuje v prevažnej miere ako arzenopyrit, lollingit, realgár a tennantit. Významné anomálie As sú charakteristické pre epitermálne a mezotermálne ložiská zlata. Arzén tu predstavuje dôležitý vyhľadávací prvok. Zaujímavá je substitúcia P^{5+} za As^{5+} a môže byť príčinou zvýšenej koncentrácie As vo fosfátach, napr. v apatite. Niektoré zo zlúčenín As sú prchavé a môžu byť transportované v atmosfére, napr. v závislosti od vulkanickej činnosti.

V procesoch zvetrávania sú produkty oxidačnej degradácie rudných minerálov obsahujúcich As nízko rozpustné, zachytávajú sa na bariérach tvorených najmä Fe a Al hydratovanými oxidmi a organickou hmotou. Majú silný trend akumulovať sa v jemnej frakcii sedimentov.

Arzén sa na priemyselné účely získava ako vedľajší produkt pri spracovaní polymetalických sulfidov. Antropogénnu kontamináciu spôsobujú najmä banské aktivity, hutnícky priemysel, tepelné elektrárne, pesticídy a pod.

Distribúcia arzénu v riečnych sedimentoch Slovenska má viaceré špecifiká. V hlavnej miere je podmienená výskytom rudných mineralizácií, antropogénnou činnosťou a litológiou. Priemerný obsah arzénu v riečnych sedimentoch Slovenska je $11 \pm 49 \text{ mg.kg}^{-1}$.

Plošne najväčšia anomália v koncentračnom intervale 10-93 mg.kg^{-1} sa nachádza v Spišsko-gemerskom rudohorí a rozširuje sa ďalej povodiami Slanej, Hornádu a Bodvy až po hranice s Maďarskom. Zdroje As v znosových oblastiach predstavujú najmä greizenizované granity gemerika (priemer As je 12 mg.kg^{-1}) a početné rudné mineralizácie viazané na tento región, ktoré sa v minulosti, ale aj v súčasnosti ťažili a upravovali. Podobné sú aj anomálie v kryštaliniku Nízkych Tatier, Malých Karpát a pod. a neovulkanitoch najmä v Štiavnickom pohorí a Kremnických vrchoch. Arzén sa tu prejavuje ako veľmi dobrý prospekčný vyhľadávací prvok pre rôzne typy rudných mineralizácií.

V horninovom prostredí paleogénu a neogénu všeobecne možno konštatovať, že distribúcia As v riečnych sedimentoch závisí od podielu flocov v sedimentoch, pretože obsahujú v priemere vyššiu koncentráciu arzénu ($7,4 \text{ mg.kg}^{-1}$) ako pieskovce.

V prevažnej miere antropogénneho pôvodu sú anomálie As v dolných častiach povodí Hrona, Váhu a Malého Dunaja. Antropogénny podiel arzénu sa potvrdil vyhodnotením povodňových sedimentov v okrese Galanta, kde sa zistila až 2,7-násobná industriálna koncentrácia oproti hodnote pozadia (predindustriálnej).

Arsenic (As)

(Atomic weight 74.9216; atomic number 33)

Arsenic occurs naturally in oxidation states -3, 0, +3 and +5, the latter two being the most widespread. It is a chalcophile trace element largely found in arsenopyrite, löllingite, realgar and tennantite. Major As anomalies are typically associated with epi- and mesothermal gold deposits where arsenic is an important pathfinder element. The substitution of P^{5+} for As^{5+} is worth mentioning as it may be responsible for increased As concentrations in phosphates, e.g. apatite. Some As compounds are volatile and can spread through the atmosphere, e.g. in association with volcanic activity.

In oxidation processes, the products of oxidation decomposition of arsenic-bearing ore minerals are poorly soluble, and are intercepted on barriers composed largely of hydrous Fe and Al oxides and organic matter. They display a strong tendency to accumulate in the fine fraction of sediments.

Arsenic is produced as a by-product of the processing of polymetallic sulphides. Major man-made sources of As contamination are chiefly mining, smelting, power generation in thermal power plants and pesticides.

The distribution of arsenic in Slovakia's stream sediments has several specific features. It is controlled mainly by ore mineralization, human activities and lithology. The average arsenic contents in Slovakia's stream sediments amount to $11 \pm 49 \text{ mg.kg}^{-1}$.

The largest areal As concentration ranging between 10 and 93 mg.kg^{-1} occurs in the Spišsko-gemerské rudohorie and extends further along the Slaná, Hornád and Bodva basins as far as the Hungarian boundary. The main sources of arsenic in the source areas comprise greisenized Gemeric granites (averaging 12 mg.kg^{-1} As) and numerous ore mineralizations in this region which were in the past or still are mined and processed. Similar anomalies occur also in the crystalline units of the Nízke Tatry (Low Tatry), Malé Karpaty (Little Carpathians), etc. and in Neogene volcanics, notably in the Štiavnické pohorie and Kremnické vrchy Mts. where arsenic is an extremely useful pathfinder element for various types of ore mineralizations. In areas underlain by Paleogene and Neogene sediments, the distribution of arsenic in stream sediments is governed by the percentage of claystones whose average As contents (7.4 mg.kg^{-1}) are higher than those of sandstones.

As anomalies of man-made origin occur mainly in the lower sections of the Hron, Váh and Malý Dunaj basins. Industrial origin of arsenic in fluvial sediments has been ascertained in the Galanta district where the industrial As concentration is 2.7-times higher than the background pre-industrial value.

As

ARZÉN ARSENIC mg.kg^{-1}

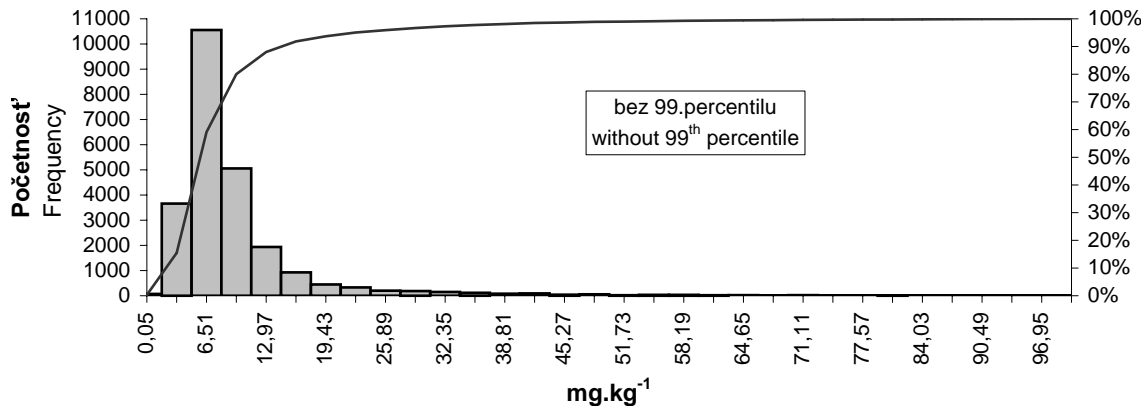
Štatistické parametre Statistics Parametres	
Aritmet. priemer Arithmetic mean	10,75
Štandardná odchýlka Standard Deviation	48,93
Geometr. priemer Geometr. Mean	6,22
Median Medián	6,00
Minimum Minimum	0,05
Maximum Maximum	4850,00
25. percentil	4,00
75. percentil	8,9
99. percentil	98,00
Hladina významnosti (95 %) Confidence Level (95 %)	0,61

Detekčný limit
Detection limit

0,1

Počet vzoriek pod
detekčným limitom
Number of samples below
detection limit

73



Triedy Classes	Početnosť Frequency	Kumulatívne % Cumulative %	Triedy Classes	Početnosť Frequency	Kumulatívne % Cumulative %
0,05	73	0,30	51,73	21	98,99
3,28	3662	15,44	54,96	36	99,14
6,51	10557	59,09	58,19	35	99,28
9,74	5058	80,00	61,42	21	99,37
12,97	1936	88,01	64,65	23	99,46
16,20	929	91,85	67,88	13	99,52
19,43	448	93,70	71,11	23	99,61
22,66	329	95,06	74,34	13	99,66
25,89	201	95,89	77,57	13	99,72
29,12	186	96,66	80,80	10	99,76
32,35	151	97,29	84,03	13	99,81
35,58	117	97,77	87,26	11	99,86
38,81	81	98,11	90,49	13	99,91
42,04	94	98,49	93,72	5	99,93
45,27	42	98,67	96,95	13	99,99
48,50	56	98,90	>96,95	3	100,00

AS

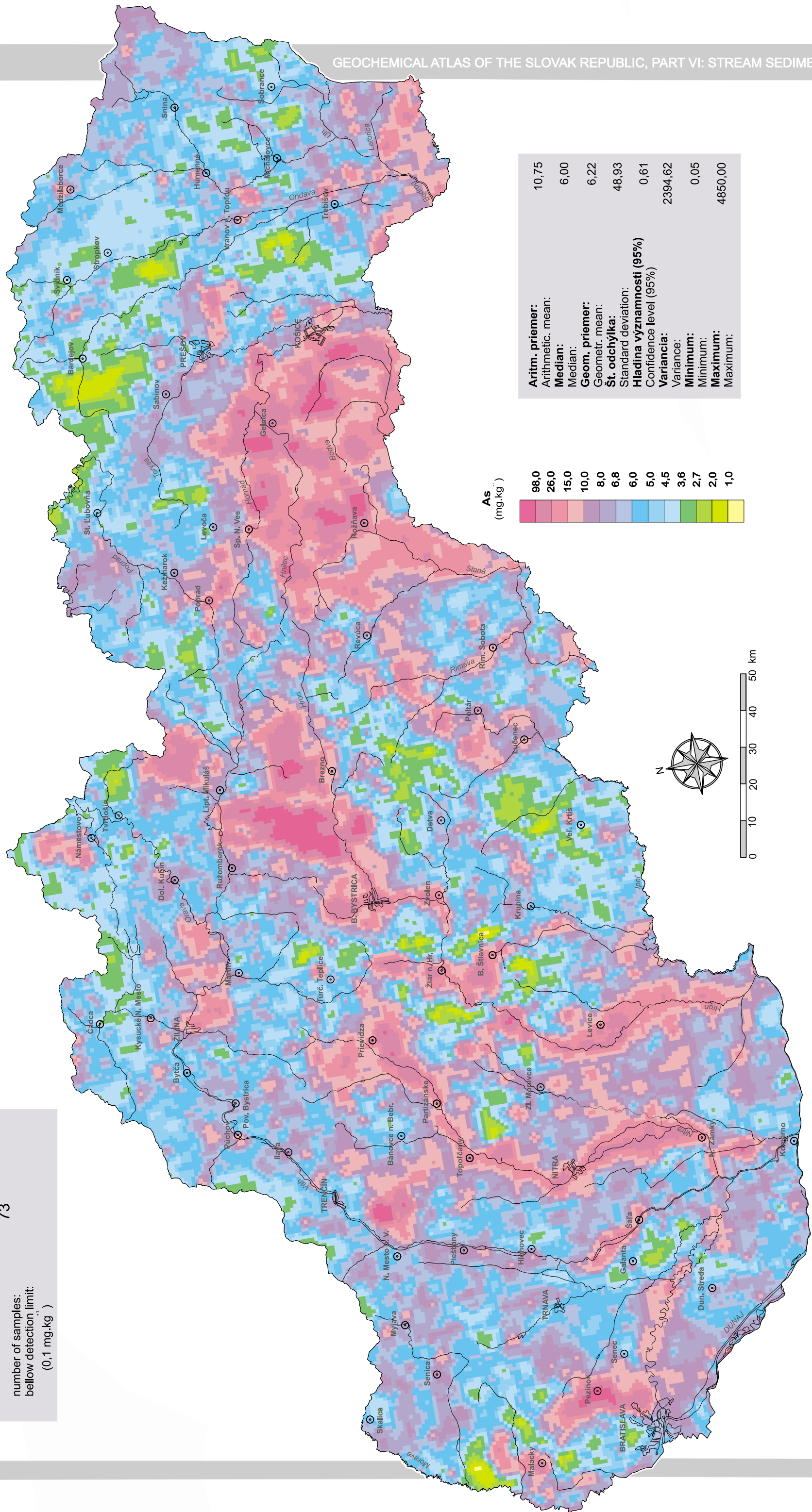
Arzén
Arsenic

počet vzoriek:
number of samples: 24 432

počet vzoriek:
pod detekčným limitom:
(0,1 mg.kg) 73

number of samples:
below detection limit:
(0,1 mg.kg)

As



Bór (B)

(atómová hmotnosť 10,811; atómové číslo 5)

Bór je nekovový prvok, ktorý sa v prírodných podmienkach vyskytuje v oxidačnom stupni +3. Chemickými a geochemickými vlastnosťami sa podobá viac na kremík ako hliník.

Bór v priebehu magmatických procesov tvorí stabilné komplexy s kyslíkom ako napr. $(\text{BO}_4)^{5-}$ a pod., ktoré sú inkompatibilné so štruktúrami silikátov. Z uvedeného dôvodu sa akumuluje v neskorších štádiách vývoja vyvretých hornín. Najvyšší obsah bóru (2,8-3,6 %) má turmalín.

Remobilizácia B bola dokázaná počas etáp hydrotermálnej alterácie a pri vysokom stupni metamorfózy. Na druhej strane, granulitové a amfibolitové frakcie obsahujú vo všeobecnosti iba nízku koncentráciu bóru.

Najvyšší obsah B majú sedimentárne horniny. Extrémne vysoký obsah sa zistil v popole po spaľovaní uhlia, čo dokazuje jeho afinitu k organickej hmote. Veľký význam a vplyv na distribúciu bóru majú klimatické podmienky, v dôsledku čoho sa hydratované minerály bóru prednostne akumulujú v aridných oblastiach v prostredí uzatvorených štruktúr.

Medzi minerály bóru, ktoré sú v prírode zriedkavé, patrí sasolín a tinkal.

Pri procesoch zvetrávania minerálov s obsahom bóru (turmalín – málo rozpustný vo vode, plagioklasy, sludy a boráty) dochádza k ich rozpúšťaniu a do roztoku sa bór dostáva najmä vo forme $\text{B}(\text{OH})_4^-$, nedisociovej kyseliny boritej a polymerických komplexov, ktorých vznik a forma závisia od pH prostredia.

Priemerný obsah bóru v riečnych sedimentoch Slovenska je $63 \pm 35 \text{ mg.kg}^{-1}$ a jeho koncentrácia sa pohybuje v pomerne širokom rozpätí. Distribúcia bóru korešponduje s distribúciou lítia.

Plošné anomálie s najvyšším zastúpením B v intervale 75-170 mg.kg^{-1} sú charakteristické pre sedimenty flyšového pásma Západných Karpát a odrážajú litologické zastúpenie ílovcov a pieskovcov. Priemerný obsah B v ílovcoch je 103 mg.kg^{-1} a v pieskovcoch 50 mg.kg^{-1} . Spišsko-gemerské rudohorie zastúpením greizenizovaných granitov gemerika a granitoidov veporika predstavuje znosové oblasti s vysokým obsahom bóru. Podobne možno charakterizovať kryštalinikum Nízkych Tatier, Malej a Veľkej Fatry.

V kryštaliniku ostatných jadrových pohorí a neovulkanitov sa pohybuje obsah bóru v intervale 25-35 mg.kg^{-1} a v podstate zodpovedá zastúpeniu jednotlivých horninových typov znosových oblastí a tvorí rozsiahle plochy.

Najnižší obsah bóru je v povodiach zo znosových oblastí, ktoré sú tvorené mezozoickými karbonátmi. Tento charakter distribúcie B zodpovedá aj jeho priemernej koncentrácii v materských horninách, vápencoch a dolomitoch, kde sú jeho priemerné hodnoty 5-15 mg.kg^{-1} .

Boron (B)

(atomic weight 10.811; atomic number 5)

Boron is a nonmetallic element naturally occurring in the oxidation state +3. Its chemical and geochemical properties are similar to those of silicium rather than aluminium. During magmatic processes boron forms stable complexes with oxygen, such as $(\text{BO}_4)^{5-}$ etc. which are incompatible with silicate structures. For this reason, boron accumulates in later stages of the formation of igneous rocks. The highest boron content (2.8 - 3.6 %) occurs in tourmaline.

B remobilization has been ascertained during hydrothermal alterations and high-grade metamorphism. In contrast, granulite and amphibolite grades are generally low in boron. The highest B contents are found in sedimentary rocks. Extremely high concentrations in coal ash attest to boron's affinity to organic matter. Boron distribution is strongly controlled by climatic conditions since hydrous B minerals accumulate primarily in arid areas in an environment of closed structures. Rare boron minerals include sassolite and tincal.

During weathering, boron-containing minerals (tourmaline poorly soluble in water, plagioclases, micas and borates) are dissolved and boron is released into solution mostly as $\text{B}(\text{OH})_4^-$, undissociated boric acid and polymeric complexes whose form and origin are governed by the pH of the environment.

The boron contents in Slovakia's stream sediments vary greatly and average $63 \pm 35 \text{ mg.kg}^{-1}$. The distribution of boron corresponds to that of lithium. Areal anomalies with the highest B contents between 75 and 170 mg.kg^{-1} are characteristic of sediments of the Western Carpathians' Flysch belt and reflect the percentages of claystones and sandstones. The average B concentration in claystones is 103 mg.kg^{-1} and in sandstones 50 mg.kg^{-1} . The Spišsko-gemerské rudohorie with its greisenized Gemeric granites and Veporic granitoids are boron-rich source areas. The same holds true for the crystalline units of the Nízke Tatry, Malá Fatra and Veľká Fatra Mts.

In the crystalline units of the other core mountains and Neovolcanics (Neogene volcanics), boron content over vast areas varies between 25 and 35 mg.kg^{-1} , which essentially corresponds to the percentages of respective rock types in the source areas.

The lowest boron concentrations have been noted in drainage basins whose source areas are dominated by carbonates. This distribution pattern of boron complies with its average concentration in the source rocks - limestones and dolomites with average concentrations of 5 - 15 mg.kg^{-1} B.

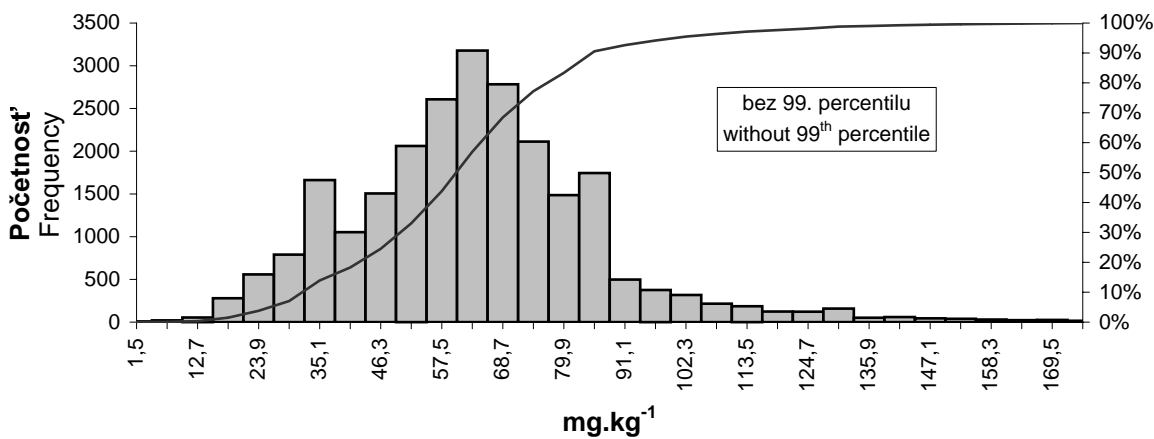
B

BÓR
BORON
mg.kg⁻¹

Statistické parametre	
Statistics Parametres	
Aritmet. priemer	62,70
Arithmetic mean	
Štandardná odchýlka	34,70
Standard Deviation	
Geometr. priemer	56,98
Geometr. Mean	
Medián	60,00
Median	
Minimum	1,50
Minimum	
Maximum	2210,00
Maximum	
25. percentil	50,00
75. percentil	70,00
99. percentil	170,00
Hladina významnosti (95 %)	0,44
Confidence Level (95 %)	

Detekčný limit 3,00
Detection limit

Počet vzoriek pod detekčným limitom 6
Number of samples below detection limit



Triedy	Početnosť	Kumulatívne %	Triedy	Početnosť	Kumulatívne %
Classes	Frequency	Cumulative %	Classes	Frequency	Cumulative %
1,5	6	0,02	91,1	498	92,61
7,1	20	0,11	96,7	376	94,16
12,7	54	0,33	102,3	318	95,48
18,3	280	1,49	107,9	216	96,37
23,9	558	3,80	113,5	186	97,14
29,5	790	7,06	119,1	124	97,65
35,1	1662	13,93	124,7	122	98,16
40,7	1053	18,29	130,3	158	98,81
46,3	1506	24,51	135,9	51	99,02
51,9	2061	33,03	141,5	59	99,26
57,5	2607	43,81	147,1	44	99,45
63,1	3178	56,95	152,7	39	99,61
68,7	2783	68,46	158,3	30	99,73
74,3	2113	77,19	163,9	23	99,83
79,9	1486	83,33	169,5	26	99,93
85,5	1745	90,55	>169,5	16	100,00

B

Bór

Boron

počet vzoriek:
number of samples:

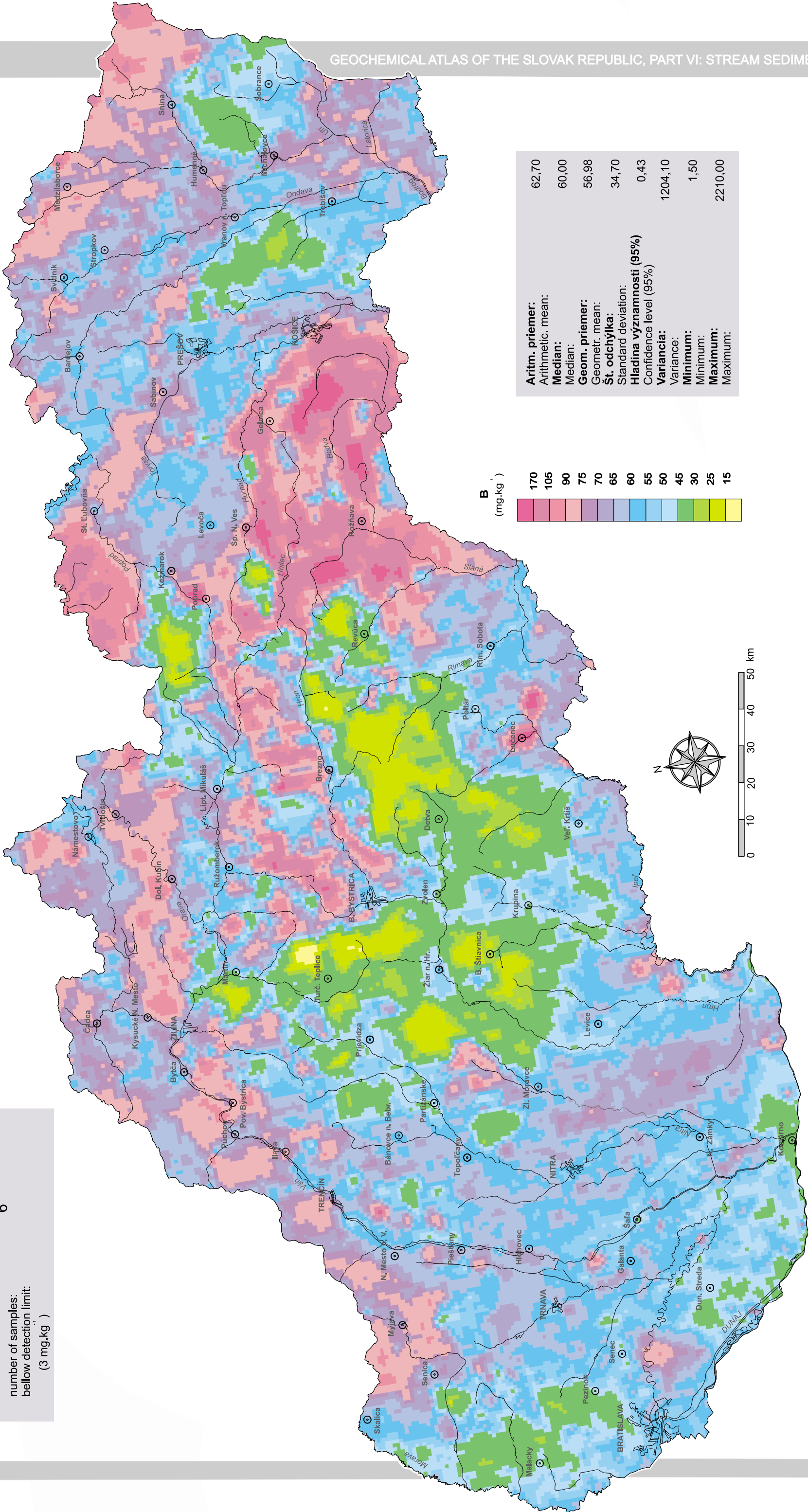
24 432

počet vzoriek:
pod detekčným limitom:
(3 mg.kg)

6

number of samples:
below detection limit:
(3 mg.kg)

B



Bárium (Ba)

(atómová hmotnosť 137,34; atómové číslo 56)

Bárium patrí medzi prvky alkalických zemín a v prírodných podmienkach sa vyskytuje v oxidačnom stupni +2.

V priebehu diferenciácie magmy sa zo silikátovej taveniny odstraňuje pri procesoch kryštalizácie draselných minerálov v dôsledku substitúcie K^+ za Ba^{2+} . Jeho geochemická separácia nastáva aj v hydrotermálnych roztokoch a počas procesov zvetrávania. Najbežnejším minerálom Ba je baryt, ktorý sa vyskytuje v asociácii s Pb-Zn alebo Cu-Mn rudnou mineralizáciou. Z hydrotermálnych roztokov a oceánskej vody za prítomnosti síranov je jeho vyzrážanie úplné.

Pri procesoch zvetrávania je mobilné iba za neprítomnosti síranových iónov. Rozpustené bárium je v prevažnej väčšine adsorbované z roztoku na koloidné častice a sedimentuje. Sorpcia preferenčne prebieha na ílových mineráloch a klesá v rade: montmorillonit – kaolinit – illit. V riečnych sedimentoch je viazané na horninový detrit a čiastočne draselné živce. Vyskytuje sa tu však aj vo forme barytu, ktorý je viazaný na jemnú frakciu riečneho sedimentu.

Bárium sa používa ako vrtný výplach, materiál filtrov a ako pigment v rozličných priemyselných odvetviach. Jeho technogénny vplyv na životné prostredie je pravdepodobne minimálny.

Distribúcia bária v riečnych sedimentoch Slovenska veľmi dobre korešponduje so zastúpením jednotlivých horninových typov v znosových oblastiach. Vzniknuté anomálie presahujú plošné ohraničenie litotypov, čo možno vysvetliť pomerne veľkým migračným dosahom Ba v podobe detritického barytu.

Priemerný obsah Ba v riečnych sedimentoch je $478 \pm 450 \text{ mg.kg}^{-1}$ s veľkou variáciou zapríčinenou rozdielnou koncentráciou v zdrojových horninách.

Kontinuálne zóny s najvyšším obsahom bária v rozmedzí 555-1 263 mg.kg^{-1} sú viazané na znosové oblasti kryštalinika tatrika a veporika, metamorfovaných vulkanosedimentárnych komplexov gemerika a neovulkanitov. Navyše, v oblasti Spišsko-gemerského rudohoria sa vyskytuje veľké množstvo ložísk a výskytov komplexných sideritovo-sulfidických rúd obsahujúcich baryt v asociácii hlavných minerálov.

V oblastiach s paleogénnymi a neogénnymi sedimentmi je distribúcia Ba závislá od zastúpenia ílovcov a pieskovcov v znosových oblastiach a v riečnych sedimentoch sa pohybuje v rozmedzí 341-555 mg.kg^{-1} (zdrojová oblasť s prevládajúcimi ílovcami) a 266-341 mg.kg^{-1} (zdrojová oblasť s prevládajúcimi pieskovecami).

Regióny, kde prevládajú karbonátové horniny, sú charakteristické najnižším obsahom Ba (menej ako 341 mg.kg^{-1}) v riečnych sedimentoch.

Barium (Ba)

(atomic weight 137.34; atomic number 56)

Barium is an alkali-earth element which occurs in nature in the oxidation state +2. During magmatic differentiation it is removed from silicate melt through the crystallization of potassium minerals in which Ba^{2+} substitutes for K^+ . Barium is geochemically separated in hydrothermal solutions and during weathering. Its major mineral is barite which occurs in association with Pb-Zn or Cu-Mn mineralization. It is completely precipitated from hydrothermal solutions and from seawater in the presence of sulphates. During weathering processes, barium is mobile only in the absence of sulphate ions. Dissolved barium is mostly adsorbed from solution on colloidal particles and is thus deposited. The adsorption takes place largely on clay minerals (in descending order): montmorillonite, kaolinite, illite. In stream sediments, barium is bound to rock fragments and partly to potassic feldspars. However, it is also present as barite in the fine fraction of sediment.

Barium is used as a drilling fluid, filter material and pigment in various industries. The environment impact of barium produced by man is probably minimum.

Barium distribution in Slovakia's stream sediments very well corresponds to the distribution of respective rock types in the source areas. Its anomalies in stream sediments spread beyond the areas underlain by anomalous rock types because of the fairly good mobility of detrital barite.

The Ba content in stream sediments averages $478 \pm 450 \text{ mg.kg}^{-1}$ and varies greatly thanks to differences in Ba contents in the source rocks.

Continuous zones with the highest barium concentrations between 555 and 1,263 mg.kg^{-1} are associated with source areas in the crystalline units of the Tatricum and Veporicum, metamorphosed volcano-sedimentary complexes in the Gemericum and with the Neovolcanics. Furthermore, the Spišsko-gemerské rudohorie abounds with deposits and occurrences of complex siderite-sulphide ores whose major economic minerals comprise also barite.

In areas underlain by Paleogene and Neogene sediments, barium distribution is controlled by the percentages of claystones and sandstones in the source areas, and barium values in stream sediments amount to 341 - 555 mg.kg^{-1} (source areas dominated by claystones) or 266 -341 mg.kg^{-1} (source areas dominated by sandstones).

Carbonate-dominated regions have the lowest Ba contents in stream sediments (less than 341 mg.kg^{-1}).

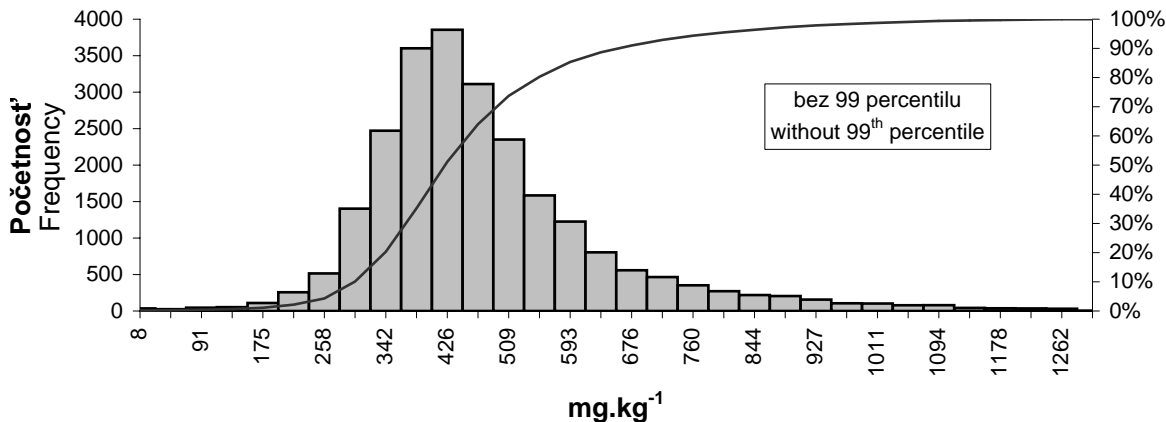
Ba

BÁRIUM
BARIUM
mg.kg⁻¹

Statistické parametre	
Statistics Parametres	
Aritmet. priemer	477,72
Arithmetic mean	
Štandardná odchýlka	449,82
Standard Deviation	
Geometr. priemer	434,94
Geometr. Mean	
Medián	424,00
Median	
Minimum	7,50
Minimum	
Maximum	29600,00
Maximum	
25. percentil	356,00
75. percentil	521,00
99. percentil	1263,10
Hladina významnosti (95 %)	5,64
Confidence Level (95 %)	

Detekčný limit 15,00
Detection limit

Počet vzoriek pod detekčným limitom 35
Number of samples below detection limit



Triedy	Početnosť	Kumulatívne %	Triedy	Početnosť	Kumulatívne %
Classes	Frequency	Cumulative %	Classes	Frequency	Cumulative %
8	35	0,14	676	559	90,97
49	25	0,25	718	465	92,90
91	46	0,44	760	352	94,35
133	53	0,67	802	271	95,47
175	110	1,11	844	219	96,38
217	257	2,17	885	205	97,23
258	515	4,30	927	156	97,87
300	1403	10,10	969	106	98,31
342	2471	20,32	1011	103	98,73
384	3601	35,21	1053	79	99,06
426	3855	51,14	1094	80	99,39
467	3111	64,01	1136	43	99,57
509	2350	73,72	1178	37	99,72
551	1584	80,27	1220	35	99,87
593	1226	85,34	1262	31	100,00
635	804	88,66	>1261	1	100,00

Ba

počet vzoriek:
number of samples:

24 432

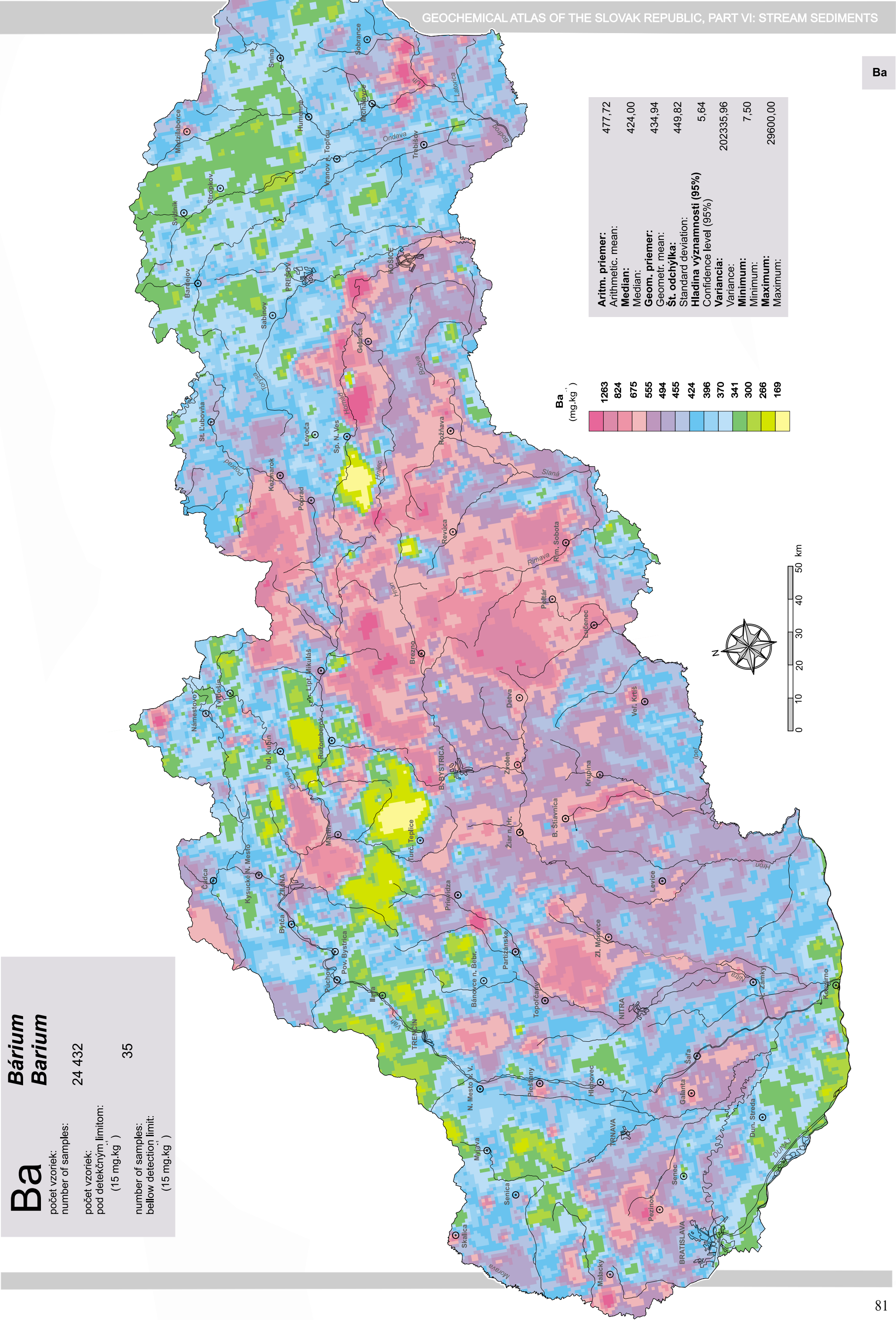
počet vzoriek:
pod detekčným limitom:
(15 mg.kg)

35

number of samples:
below detection limit:
(15 mg.kg)

Bárium

Barium



Beryllium (Be)

(atómová hmotnosť 9,0122; atómové číslo 4)

Beryllium sa v prírodných podmienkach vyskytuje v oxidačnom stupni +2. Patrí medzi litofilné stopové prvky alkalických zemín.

Beryllium sa koncentruje vo fluidných reziduálnych roztokoch odvodených od kyslej magmy prevažne v granitoch a pegmatitoch. Vo vodnej pare je prchavé. Podobne sú prchavé komplexy berylia s fluórom. Najvyššiu koncentráciu Be majú jeho minerály ako beryl a chrysoberyl. Jeho pomerne široká distribúcia v litosfére je spôsobená výskytom Be v alumosilikátoch, hlavne v sludách (najmä muskovit).

Remobilizácia berylia do minerálnych fáz (sludy, topás, fluorit a pod.) je výsledkom najmä hydrotermálnych a metasomatických procesov, pričom Be môže byť progresívne odstránené v závislosti od zvyšujúceho sa stupňa metamorfózy.

Minerály berylia sú v procesoch zvetrávania relatívne stabilné. V riečnych sedimentoch sa vyskytuje najmä v beryle, sludách, plagioklasoch a ílových mineráloch. Dekompozíciou týchto minerálnych fáz vzniká nepatrne rozpustný $\text{Be}(\text{OH})_2$, ktorého mobilita závisí od oxidačno-redukčných podmienok. Pri oxidačných podmienkach sa Be z roztoku zráža spolu s hydratovanými oxidmi Fe a Al, alebo sa adsorbuje na ílové minerály. Zvýšený obsah Be v riečnych sedimentoch sa vyskytuje v prítomnosti roztokov so zvýšeným obsahom fluóru. V riečnych sedimentoch je Be akumulované vo frakcii ťažkých minerálov a jemnej frakcii a všeobecne v porovnaní s materskými horninami tu má vyššiu koncentráciu.

Používa sa najmä ako legujúci prvok do rôznych druhov ocele. Jeho technogénny vplyv na životné prostredie je málo významný.

Priemerná koncentrácia berylia v riečnych sedimentoch Slovenska je $1,5 \pm 0,9 \text{ mg.kg}^{-1}$. Až 40 % zo všetkých hodnôt uvedených v tomto atlase spadá do intervalu 1,3-2,0 mg.kg^{-1} .

Distribúcia berylia je podobná na distribúciu hliníka a gália a korešponduje s geologickou stavbou Západných Karpát. Všeobecná platnosť obohatenia riečnych sedimentov o Be oproti materským horninám sa potvrdila či už v oblastiach tvorených granitoidmi, alebo aj karbonátovými horninami.

Anomálie v rozsahu 2,1-3,4 mg.kg^{-1} sú charakteristické v oblastiach kryštalinika jadrových pohorí, neogénnych vulkanických hornín a ílovcov vonkajšieho flyšového pásma.

Z hľadiska najkontrastnejšej anomálie berylia si zaslúži pozornosť región Spišsko-gemerského rudohoria. Zdrojovou oblasťou Be sú tu najmä greizenizované granity gemerika, v ktorých je najvyšší priemerný obsah Be (4,4 mg.kg^{-1}) spomedzi všetkých horninových typov Slovenska a vďaka výskytu veľkého množstva rudných mineralizácií sulfidického charakteru je ešte vyšší. Zároveň sú tu aj vhodné podmienky na tvorbu riečnych sedimentov.

Podobne ako v prípade Al a Ga sú územia s koncentračným rozsahom berylia 0,05-0,8 mg.kg^{-1} viazané na znosové oblasti tvorené karbonátovými horninami a pieskovecami.

Beryllium (Be)

(atomic weight 9.0122; atomic number 4)

Beryllium is a lithophile trace alkali-earth element which naturally occurs in the oxidation state +2. It concentrates in fluid residual solutions derived from acid magma primarily in granites and pegmatites. In water vapour, beryllium is volatile and so are its complexes with fluorine. The highest Be concentrations are found in its minerals, such as chrysoberyl. This element is widely distributed in the lithosphere owing to its presence in aluminosilicates, notably micas (mainly muscovite).

Beryllium is remobilized into mineral phases (micas, topaz, fluorite, etc.) mainly in hydrothermal and metasomatic processes, but may be progressively removed by the increasing metamorphic grade.

During weathering processes, beryllium minerals are fairly stable. In stream sediments, beryllium occurs largely in beryl, micas, plagioclase and clay minerals. The decomposition of these minerals gives rise to negligibly soluble $\text{Be}(\text{OH})_2$ whose mobility is controlled by redox conditions. Under oxidation conditions, Be precipitates from solution together with Fe and Al oxides or gets adsorbed on clay minerals. Increased Be contents in stream sediments are associated with solutions with an increased fluorine content. Be accumulates in the heavy-mineral and fine fractions of stream sediments where it is generally more abundant than in the source rocks.

It is used mainly as an alloy in various kinds of steel. Its man-made environmental impact is of little importance.

The average beryllium concentration in Slovakia's stream sediments is $1.5 \pm 0.9 \text{ mg.kg}^{-1}$. As much as 40 % of all Be values are within the interval of 1.3 - 2.0 mg.kg^{-1} .

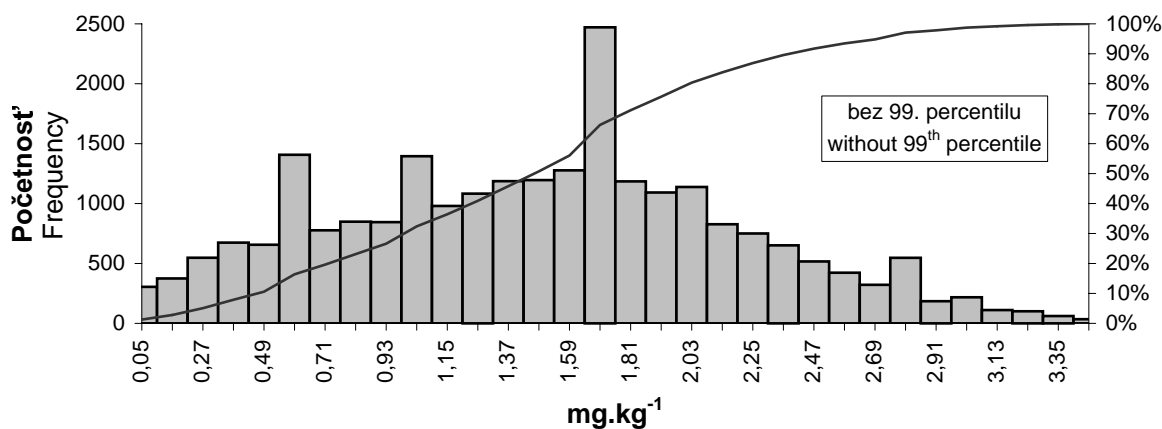
The distribution of beryllium resembles those of aluminium and gallium, and corresponds to the geological structure of the Western Carpathians.

The general principle that stream sediments are richer in Be than their parent rocks has been confirmed in areas underlain by granitoid or carbonate rocks. Anomalies between 2.1 and 3.4 mg.kg^{-1} Be are typical of the crystalline units of the core mountains, Neogene volcanic rocks and claystones of the outer Flysch belt.

The most contrasting beryllium anomalies occur in the Spišsko-gemerské rudohorie. The source areas are underlain largely by greisenized Gemeric granites which have a higher average beryllium content (4.4 mg.kg^{-1}) than any other rock type in Slovakia. The Be content is further increased by a multitude of sulphide occurrences in this area. At the same time the region has favourable conditions for the deposition of stream sediments.

Like those of Al and Ga, beryllium concentrations between 0.05 and 0.8 mg.kg^{-1} are associated with source areas composed of carbonates and sandstones.

Be	
BERÝLIUM BERYLLIUM mg.kg^{-1}	
Štatistické parametre Statistics Parametres	
Aritmet. priemer Arithmetic mean	1,46
Štandardná odchýlka Standard Deviation	0,93
Geometr. priemer Geometr. Mean	1,18
Medián Median	1,40
Minimum Minimum	0,05
Maximum Maximum	55,00
25. percentil	0,90
75. percentil	2,00
99. percentil	3,40
Hladina významnosti (95 %) Confidence Level (95 %)	0,01
Detekčný limit Detection limit	0,10
Počet vzoriek pod detekčným limitom Number of samples below detection limit	305



Triedy Classes	Početnosť Frequency	Kumulatívne % Cumulative %	Triedy Classes	Početnosť Frequency	Kumulatívne % Cumulative %
0,05	305	1,26	1,81	1185	71,15
0,16	375	2,81	1,92	1092	75,67
0,27	548	5,08	2,03	1138	80,37
0,38	674	7,86	2,14	827	83,79
0,49	656	10,57	2,25	750	86,89
0,60	1407	16,39	2,36	651	89,58
0,71	777	19,60	2,47	517	91,72
0,82	849	23,11	2,58	423	93,47
0,93	845	26,61	2,69	322	94,80
1,04	1395	32,38	2,80	547	97,06
1,15	980	36,43	2,91	185	97,82
1,26	1083	40,90	3,02	218	98,73
1,37	1187	45,81	3,13	111	99,19
1,48	1196	50,76	3,24	101	99,60
1,59	1277	56,04	3,35	61	99,86
1,70	2471	66,25	>3,35	35	100,00

Be
Beryllium
Beryllium

počet vzoriek:
number of samples:

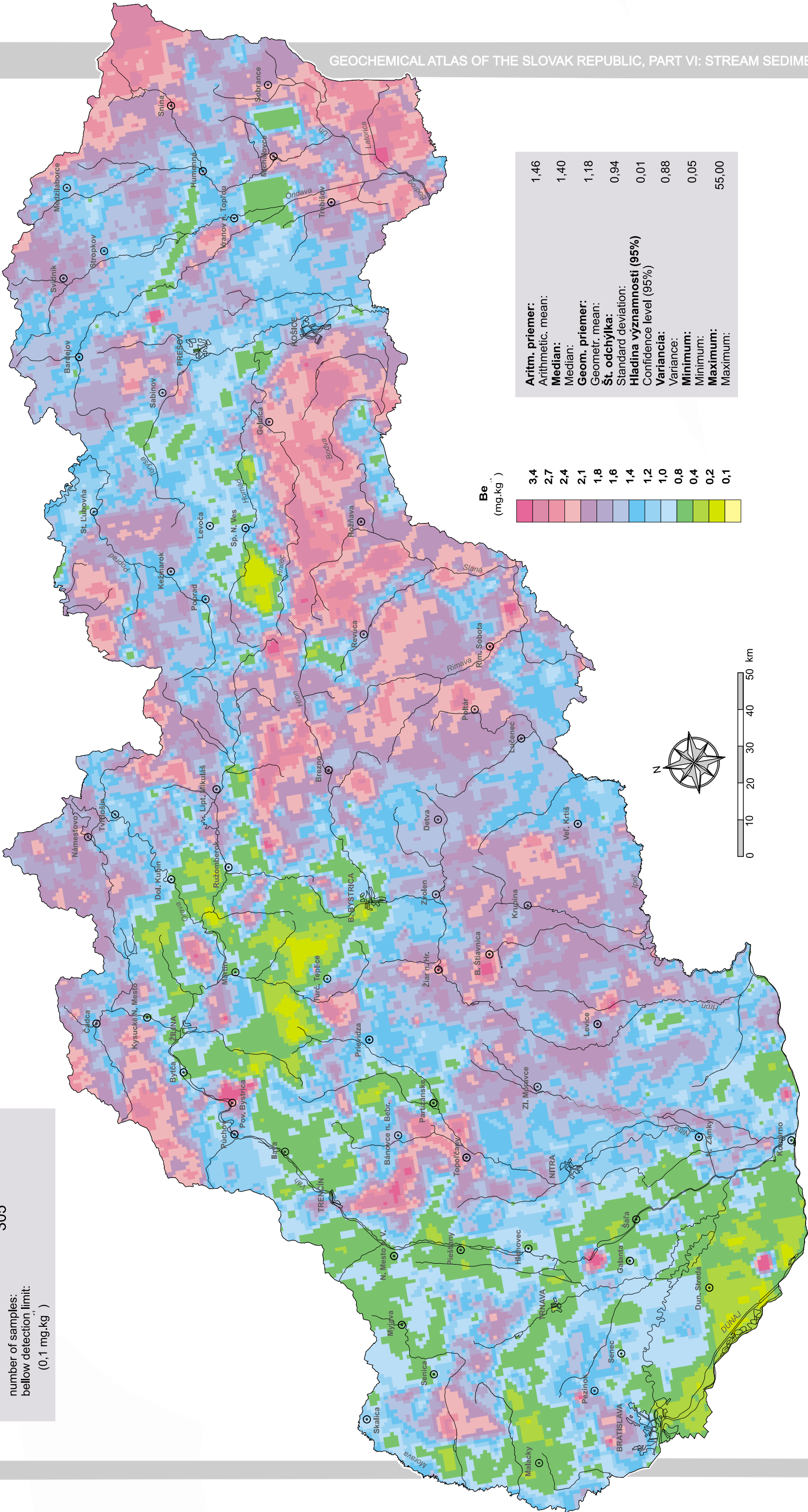
24 432

počet vzoriek:
pod detekčným limitom:
(0,1 mg.kg)

305

number of samples:
below detection limit:
(0,1 mg.kg)

Be



Bizmut (Bi)

(atómová hmotnosť 208,980; atómové číslo 83)

Bizmut je chalkofilný prvok, ktorý sa v prírodných podmienkach vyskytuje v oxidačnom stupni +3.

V priebehu magmatických procesov môže nahrádzať Pb^{2+} a Y^{3+} . Sú dôkazy aj o jeho substitúcii za Ca^{2+} v apatitoch. Podobne ako olovo aj bizmut je inkompatibilný v tom zmysle, že ako voľný ión nevstupuje do kryštálovej mriežky silikátov. Z uvedených dôvodov sa akumuluje v granitoch a pegmatitoch.

Bizmut sa v rozptýlenej forme vyskytuje v sulfidoch, najmä galenite. Najčastejším minerálom bizmutu je bizmutín.

Bizmut je významný prospekčný vyhľadávací prvok, ktorý v granitových intruzívnych centrách a diskordantných štruktúrach indikuje možný výskyt žíl so zlatou mineralizáciou.

V riečnych sedimentoch je zvyčajne bizmut viazaný na primárne sulfidické minerály a mnohokrát je typicky súčasťou sekundárnych minerálnych fáz.

V priebehu procesov zvetrávania vytvára Bi, podobne ako As, Sb a Pb, nerozpustné soli a tiež sa sorbuje na Fe a Mn hydratované oxidy a organické látky prírodného aj antropogénneho pôvodu.

Všeobecne v riečnych sedimentoch je zvýšený obsah bizmutu viazaný predovšetkým na sulfidickú mineralizáciu. Jeho technogénna distribúcia a vplyv na životné prostredie sú málo významné.

Priemerný obsah bizmutu v riečnych sedimentoch Slovenska je $0,3 \pm 1,5 \text{ mg.kg}^{-1}$, čo v porovnaní s jeho obsahom v zemskej kôre ($0,15 \text{ mg.kg}^{-1}$) je vyššia hodnota. Analytický detekčný limit pre Bi bol $0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$. To prakticky znamená, že 2/3 hodnôt boli vyššie ako priemerná koncentrácia v zemskej kôre.

Distribúcia obsahu bizmutu v riečnych sedimentoch má veľmi nízku variabilitu a pri nedostatku informácií o jeho koncentrácii v jednotlivých horninových typoch je pomerne ťažké odôvodniť jeho geogénny, resp. antropogénny pôvod.

Hodnoty vyššie ako priemer sú však charakteristicky viazané na rudnú mineralizáciu. Anomália v intervale $0,3\text{--}1,6 \text{ mg.kg}^{-1}$ sa vyskytuje v jednotlivých komplexoch gemerika a veporika. Zdrojom bizmutu sú tu najmä: Cu ložisko (Smolník), mnohé Pb-Zn-Cu výskyty, ložiská komplexných sideritovo-sulfidických rúd, výskyty Sn-W-Mo a Cu-Ni-Co rúd. Podobne je to aj v kryštaliniku tatrika a veporika, najmä v Nízkych Tatrách, Malých Karpatoch a pod.

V prostredí sedimentov paleogénu je distribúcia bizmutu limitovaná zastúpením flocov a pieskovcov v znosových oblastiach. Koncentrácia okolo priemeru je charakteristická pre povodia s prevahou flocov.

Koncentrácia nižšia ako priemerná hodnota je typická pre znosové oblasti mezozoických karbonátov.

Bismuth (Bi)

(atomic weight 208,980; atomic number 83)

Bismuth is a chalcophile element which naturally occurs in the oxidation state +3. During magmatic processes it substitutes for Pb^{2+} and Y^{3+} . Some evidence also suggests its substitution for Ca^{2+} in apatites. Like lead, bismuth is also incompatible as its free ions do not enter crystal lattices of silicates. For these reasons it accumulates in granites and pegmatites.

Bismuth is dispersed in sulphides, notably galena. Its most abundant mineral is bismuthite.

Bi is an important pathfinder element indicating possible presence of gold mineralization in granite intrusive centres and conformable structures.

In stream sediments, bismuth is usually bound to primary sulphides and often also to secondary minerals.

Like As, Sb and Pb, during weathering processes bismuth forms insoluble salts and gets adsorbed on hydrous Fe and Mn oxides and organic matter either natural or man-made.

In general, increased Bi values in stream sediments are associated mainly with sulphide mineralization. Its distribution and environmental effects have been little affected by human activities.

The average bismuth content in Slovakia's stream sediments ($0.3 \pm 1.5 \text{ mg.kg}^{-1}$) exceeds the average value in the earth's crust (0.15 mg.kg^{-1}). The detection limit of the analytical method used was 0.1 mg.kg^{-1} which means that two thirds of the values exceeded the average concentration in the earth's crust.

The distribution of bismuth in stream sediments displays very little variability and, given the lack of data on its concentrations in respective rock types, it is difficult to decide whether this has natural or man-made causes.

Bi values above the average are typically associated with ore mineralization. Anomalies ranging from 0.3 to 1.9 mg.kg^{-1} Be occur in Gemeric and Veporic complexes where the bismuth has originated from the Smolník copper deposit, numerous Pb-Zn-Cu occurrences, deposits of complex siderite-sulphide ores as well as Sn-W-Mo and Cu-Ni-Co occurrences. Similar anomalies are found also in the crystalline units of the Tatricum and Veporicum, notably in the Nízke Tatry, Malé Karpaty, etc.

In areas underlain by Paleogene sediments, bismuth distribution is controlled by the percentage of claystones ; sandstones in the source areas. The medium concentrations typically occur in claystone-dominated areas, whereas below-average concentrations are characteristic of the source areas underlain by Mesozoic carbonates.

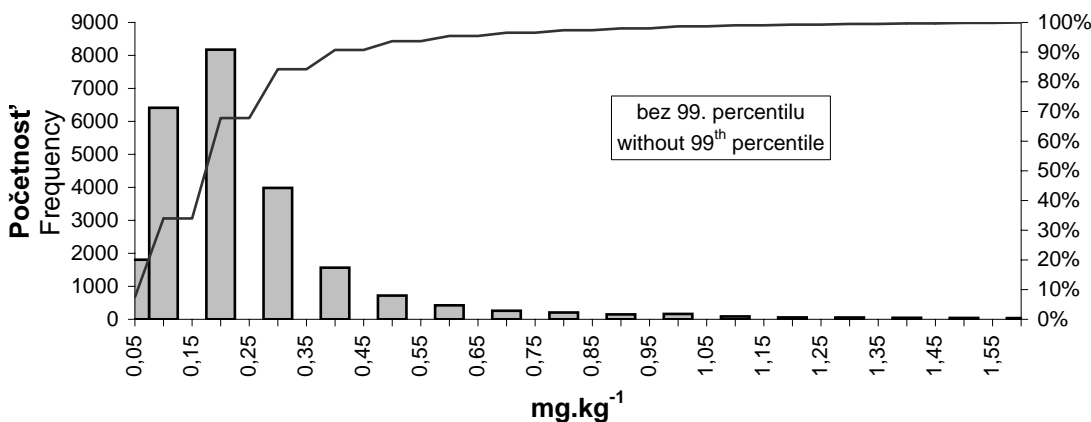
Bi

Bizmut
Bismuth
 mg.kg^{-1}

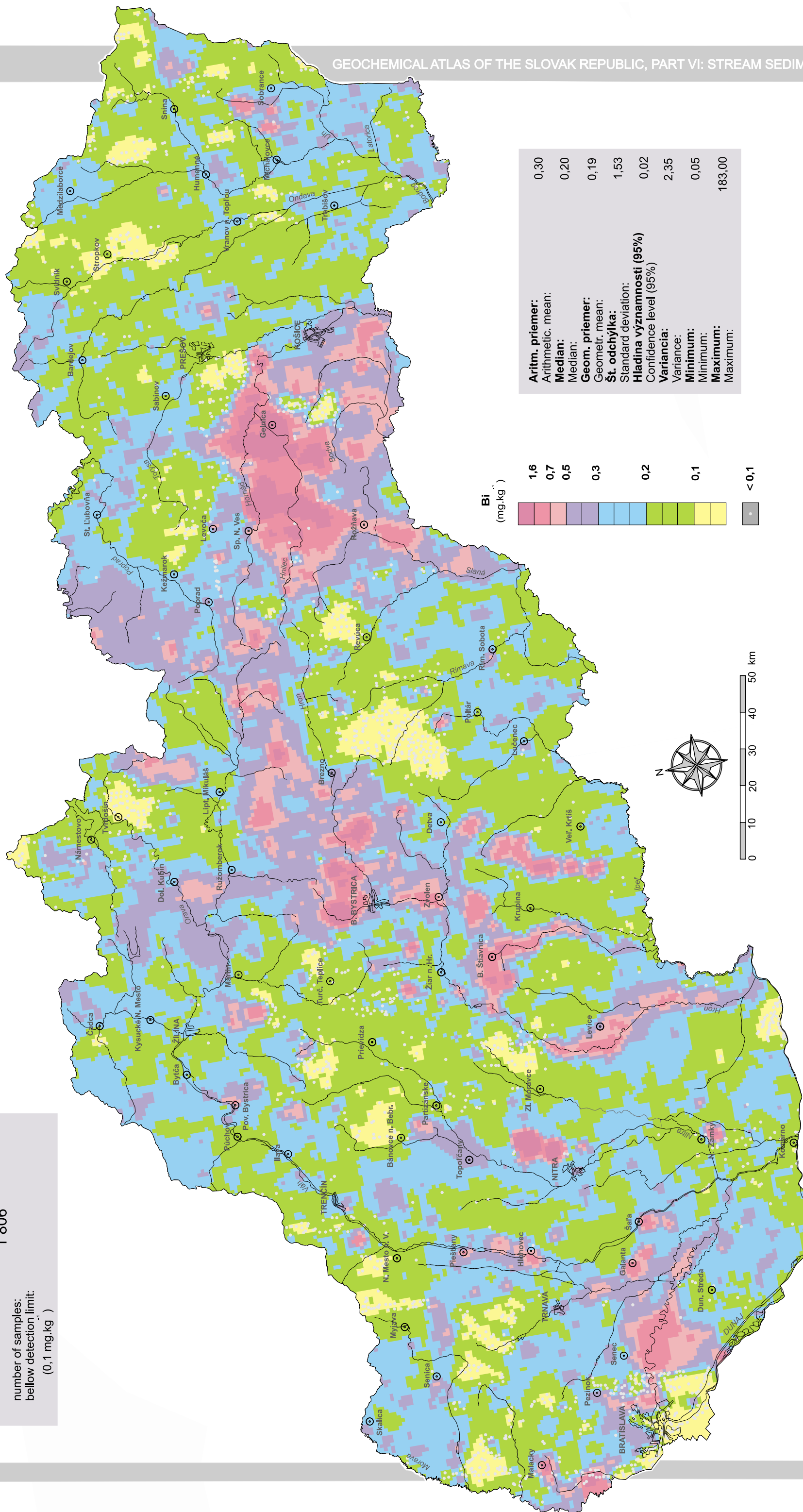
Statistické parametre	
Statistics Parametres	
Aritmet. priemer	0,30
Arithmetic mean	
Štandardná odchýlka	1,53
Standard Deviation	
Geometr. priemer	0,19
Geometr. Mean	
Medián	0,20
Median	
Minimum	0,05
Minimum	
Maximum	183,00
Maximum	
25. percentil	0,10
75. percentil	0,30
99. percentil	1,60
Hladina významnosti (95 %)	0,02
Confidence Level (95 %)	

Detekčný limit	0,10
Detection limit	

Počet vzoriek pod detekčným limitom	1806
Number of samples below detection limit	



Triedy	Početnosť	Kumulatívne %	Triedy	Početnosť	Kumulatívne %
Classes	Frequency	Cumulative %	Classes	Frequency	Cumulative %
0,05	1806	7,47	0,85	0	97,38
0,10	6413	33,98	0,90	148	97,99
0,15	0	33,98	0,95	0	97,99
0,20	8175	67,78	1,00	162	98,66
0,25	0	67,78	1,05	0	98,66
0,30	3984	84,25	1,10	87	99,02
0,35	0	84,25	1,15	0	99,02
0,40	1565	90,72	1,20	57	99,26
0,45	0	90,72	1,25	0	99,26
0,50	720	93,70	1,30	56	99,49
0,55	0	93,70	1,35	0	99,49
0,60	425	95,45	1,40	46	99,68
0,65	0	95,45	1,45	0	99,68
0,70	260	96,53	1,50	41	99,85
0,75	0	96,53	1,55	0	99,85
0,80	207	97,38	>1,55	36	100,00



Vápnik (Ca)

(atómová hmotnosť 40,08; atómové číslo 20)

Vápnik patrí medzi kovy alkalických zemín. V prírodných podmienkach sa vyskytuje v oxidačnom stupni +2. Vápnik je piaty najviac zastúpený prvok v zemskej kôre.

V magmatických procesoch je celkový obsah vápnika viazaný na skoršie štádium kryštalizácie silikátovej taveniny, pričom Ca je charakteristický prvok pre mafické horniny s nízkym obsahom kremíka. Geochemické vlastnosti vápnika v kryštalických mriežkach do veľkej miery kontrolujú obsah mnohých stopových prvkov v horninách.

V priebehu strednej a vysokostupňovej metamorfózy je vápnik prakticky imobilný. Mobilizuje sa pri nízkoteplotnej alterácii za vzniku sekundárnych Ca minerálov.

Vápnik je najviac zastúpený v karbonátových sedimentoch, najmä vápencoch a dolomitoch. Jeho koncentrácia je vysoká aj v ďalších sedimentoch ako napr. sadrovci, anhydrit a iných evaporitoch.

Minerály vápnika sú najmä kalcit, aragonit, dolomit, apatit, sadrovec, anhydrit a pod.

Pri procesoch zvetrávania sú najmä karbonáty pri vhodnom $p\text{CO}_2$ pomerne dobre rozpustné, podobne aj ostatné minerály. Z roztoku sa vápnik zráža, alebo je prijímaný organizmami za vzniku kalcitu alebo aragonitu.

Ťaží sa najmä ako vápenec a dolomit, ktoré majú široké použitie ako stavebný materiál, hnojivá, v chemickom priemysle a inde.

Principiálne jeho antropogénna distribúcia neohrozuje životné prostredie. Výnimkou sú cementárne.

Priemerný obsah vápnika v riečnych sedimentoch Slovenska je $3,06 \pm 3,61$ %. Je to rovnaká hodnota ako pre kontinentálnu zemskú kôru. Veľká variabilita Ca je podmienená pomerne veľkými rozdielmi koncentrácie vápnika v zdrojových horninách a špecifickými podmienkami pri zvetrávaní, migrácii a tvorbe sekundárnych minerálnych fáz.

Distribúcia vápnika vykazuje dve viac-menej sústredené najvyššie anomálie. Prvá sa viaže na znosové oblasti budované mezozoickými karbonátmi, dokonca aj v pomerne úzkom pruhu bradlového pásma. Koncentrácia Ca v riečnych sedimentoch tu dosahuje hodnoty 3-18 %. Druhá anomália v rovnakom intervale koncentrácie vápnika je viazaná na širšiu oblasť Podunajskej nížiny a jej sz. výbežkov. Predpokladá sa, že je kumulovaná z viacerých zdrojov, a to znosových oblastí mezozoických karbonátov, pôd s vysokým podielom karbonátov a vznikom sekundárnych Ca minerálov v povrchových tokoch s vysokými hodnotami pH. Nevylučuje sa ani určitá časť Ca antropogénneho pôvodu.

Podpriemerná a najnižšia koncentrácia Ca vytvára lokálne anomálie, najmä v oblasti Spišsko-gemerského rudohoria (metamorfované paleozoické horniny majú nízky obsah CaO, prevažne do 1 %) a sedimentoch vonkajšieho flyšového pásma.

Calcium (Ca)

(atomic weight 40.08 ; atomic number 20)

Calcium is an alkali-earth metal naturally occurring in the oxidation state +2. It is the fifth most abundant element in the earth's crust.

In magmatic processes, the total calcium content is bound to the early stage of silicate-melt crystallization, calcium being a typical element of basic, low-silica rocks. The geochemical properties of calcium in crystal lattices control, to a great extent, the concentrations of many trace elements in rocks.

During medium- and high-grade metamorphism, calcium is virtually immobile. It is mobile, however, during low-temperature alterations giving rise to secondary Ca minerals. Calcium is most abundant in carbonate sediments, mainly limestones and dolomites. Its contents are high also in other sediments, such as gypsum, anhydrite and other evaporites.

Major calcium minerals are calcite, aragonite, dolomite, apatite, gypsum, anhydrite, etc.

During weathering processes, calcium-containing minerals, particularly carbonates at a suitable $p\text{CO}_2$, are fairly readily soluble. Calcium released into solution precipitates or is taken up by organisms and calcite or aragonite are formed in the process.

It is quarried largely as limestone and dolomite which are widely used as building materials, fertilizers, in chemical industry, etc.

Its man-made distribution does not essentially affect the environment, the only exception being cement plants.

The average calcium contents in Slovakia's stream sediments (3.06 ± 3.61 %) are equal to the average content in the continental earth's crust. The high variability of the Ca contents results from considerable differences in Ca values between respective source rocks and from specific conditions of weathering, migration and formation of secondary minerals.

The distribution of calcium displays two more or less concentrated highest anomalies. One is associated with source areas underlain by Mesozoic carbonates, even in the quite narrow zone of the Klippen belt. The Ca concentrations in stream sediments vary from 3 to 18 %. The other anomaly of equal Ca concentrations occurs in a wider area of the Danube Lowland and its northwestern extensions. It supposedly has several sources, namely Mesozoic carbonates, carbonate-rich soils and Ca minerals in surface streams with high pH values. The Ca may partly be of man-made origin.

Below-average and lowest Ca concentrations form local anomalies mainly in the Spišsko-gemerské rudohorie (metamorphosed Paleozoic rocks have low CaO contents, mostly below 1 %) and amidst sediments of the outer Flysch belt.

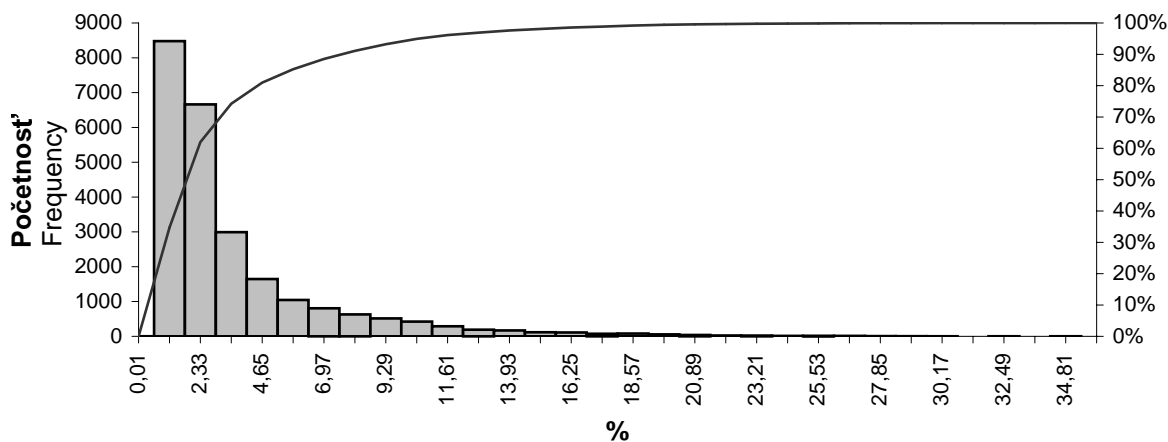
Ca

VÁPNIK
CALCIUM
%

Statistické parametre	
Statistics Parametres	
Aritmet. priemer	3,06
Arithmetic mean	
Štandardná odchýlka	3,61
Standard Deviation	
Geometr. priemer	1,86
Geometr. Mean	
Medián	1,69
Median	
Minimum	0,01
Minimum	
Maximum	35,04
Maximum	
25. percentil	0,92
75. percentil	3,60
99. percentil	18,03
Hladina významnosti (95 %)	0,04
Confidence Level (95 %)	

Detekčný limit 0,01
Detection limit

Počet vzoriek pod detekčným limitom 0
Number of samples below detection limit



Triedy	Početnosť	Kumulatívne %	Triedy	Početnosť	Kumulatívne %
Classes	Frequency	Cumulative %	Classes	Frequency	Cumulative %
0,01	2	0,01	18,57	81	99,18
1,17	8478	34,71	19,73	56	99,41
2,33	6662	61,98	20,89	39	99,57
3,49	2992	74,22	22,05	23	99,66
4,65	1645	80,95	23,21	21	99,75
5,81	1045	85,23	24,37	13	99,80
6,97	805	88,53	25,53	15	99,86
8,13	629	91,10	26,69	13	99,92
9,29	515	93,21	27,85	7	99,95
10,45	424	94,94	29,01	4	99,96
11,61	289	96,13	30,17	3	99,97
12,77	192	96,91	31,33	0	99,97
13,93	170	97,61	32,49	2	99,98
15,09	118	98,09	33,65	1	99,99
16,25	111	98,55	34,81	2	100,00
17,41	74	98,85	>34,81	1	100,00

Ca

Vápnik
Calcium

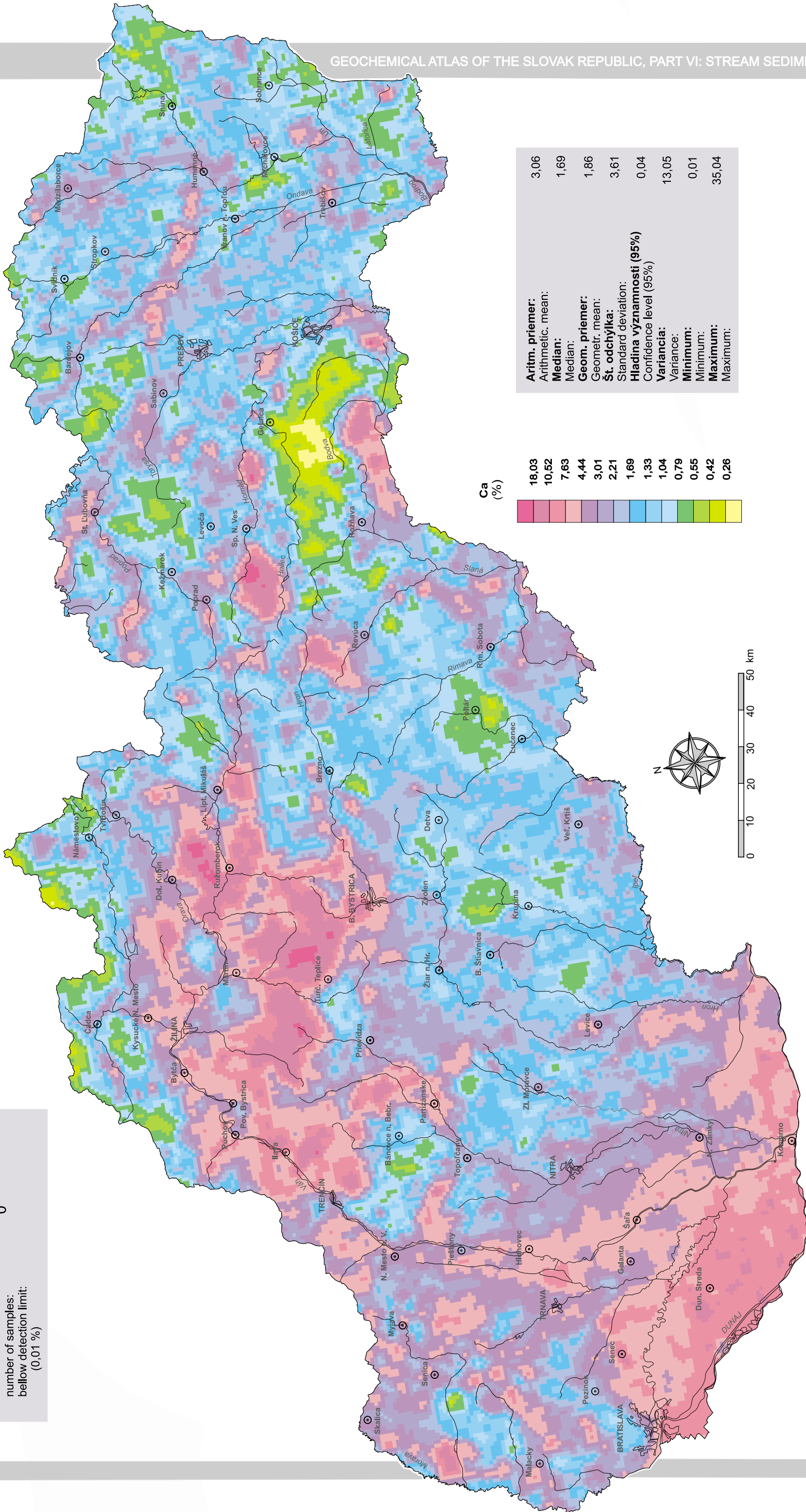
počet vzoriek:
number of samples: 24 432

počet vzoriek:
pod detekčným limitom:
(0,01 %)

number of samples:
below detection limit:
(0,01 %)

0

Ca



Kadmium (Cd)

(atómová hmotnosť 112,4; atómové číslo 48)

Kadmium sa v prírodných podmienkach vyskytuje v oxidačnom stupni +2. Geochemicky je klasifikované ako prvok, ktorý sa preferenčne viaže so sulfidmi, a teda má silný chalkofilný charakter.

Najväčšia časť Cd sa koncentruje spoločne so Zn v postmagmatickej etape najmä v stredno- a nízkoteplotných hydrotermálnych ložiskách. Obzvlášť vysoký obsah kadmia sa nachádza vo wurzite, čo vyplýva z veľkej možnosti izomorfie medzi hexagonálnymi modifikáciami CdS a ZnS, dokonca v krajných prípadoch môžu vzniknúť členy radu wurzit – greenochit bohaté na kadmium (vlastný sulfid kadmia). V magmatických horninách môže byť kadmium prítomné v tmavých horninových mineráloch. Zaujímavý je geochemický vzťah medzi Cd a Ag, ktorý sa prejavuje obohacovaním sfaleritov o kadmium v ložiskách obsahujúcich striebro.

Pri procesoch zvetrávania je kadmium pomerne mobilné vo vodných systémoch v podobe Cd^{2+} a jeho rôznych komplexov. Významná je sorpcia Cd na suspendovaných látkach, ako sú ílové minerály, a koprecipitácia s hydratovanými oxidmi železa, mangánu a hliníka.

Svetová produkcia kadmia má vzrastajúci charakter, ktorý možno pozorovať od roku 1950. Má široké použitie v rôznych priemyselných odvetviach (elektrolýza kovov, ochrana proti korózii, pigment vo farbiarskom priemysle, pri výrobe plastov a pod.). Patrí medzi prvky, ktoré môžu mať významný lokálny antropogénny podiel v prírodnom prostredí.

Distribúcia kadmia v riečnych sedimentoch Slovenska má niekoľko špecifických znakov. Koncentrácia Cd má nízku variabilitu, ktorá je zapríčinená najmä tým, že 42 % všetkých hodnôt je pod hranicou detekčného limitu (na mape sú vyjadrené bodmi). To znamená, že zdroje kadmia sú veľmi zriedkavé. Medzi geogénne zdroje patria najmä rudné mineralizácie a výskyty v kryštaliniku tatrika, veporika, gemerika a metamorfovaných komplexoch tatrika, veporika, gemerika a neovulkanitoch. Najväčšími zdrojovými oblasťami kadmia z tohto hľadiska sú Spišsko-gemerské rudohorie, Nízke Tatry, Štiavnické vrchy a Malé Karpaty. Ich vplyv zasahuje do niekoľko desiatok kilometrov z uvedených oblastí a vytvára anomálie v koncentračnom rozmedzí 0,3-3,1 mg.kg⁻¹.

Ďalšie významné anomálie kadmia v rozsahu 0,3-3,1 mg.kg⁻¹ sú zrejme antropogénneho pôvodu. Sú koncentrované do oblastí s hustým osídlením a priemyselnou výrobou. Jedna z najväčších anomálií tohto typu sa nachádza v Podunajskej nížine, kde na základe povodňových sedimentov bola aj identifikovaná ako industriálna koncentrácia.

Ostatné oblasti majú hodnoty obsahu kadmia nižšie ako priemerné hodnoty bez vzťahu k horninovému zloženiu zdrojových oblastí a vyskytujú sa tu len lokálne anomálie geogénneho alebo antropogénneho charakteru.

Cadmium (Cd)

(atomic weight 112.4; atomic number 48)

Cadmium is found in nature in the oxidation state +2. Geochemically, it is classified as an element preferentially bound to sulphides, i.e. it has a strong chalcophile character.

The majority of Cd concentrates together with Zn in the post-magmatic stage, largely in medium- and low-temperature hydrothermal deposits. Particularly high cadmium content in wurzite is due to an easy isomorphic substitution between hexagonal varieties of CdS and ZnS. In extreme cases, even cadmium-rich members of the wurzite-greenochite (cadmium sulphide) series are formed. In igneous rocks, cadmium may be present in mafic rock-forming minerals. Cd has an interesting geochemical relationship with Ag since sphalerite from deposits containing silver is enriched in cadmium.

During weathering processes, cadmium in the form of Cd^{2+} and its various complexes is quite mobile in aqueous systems. Cd adsoption to suspended solids, such as clay minerals, and its coprecipitation together with hydrous oxides of iron, manganese and aluminium play an important role.

The world cadmium production increases since 1950. Cd is widely used in a number of industries (metal electrowinning, corrosion prevention, dyes, plastics production, etc.). It is one of those elements whose concentrations in the environment are significantly increased by human activities.

Cadmium distribution in Slovakia's stream sediments has several specific features. Cd variability is low, mainly because 42 % of samples had values below the detection limit (sample sites are marked with dots on the map). It means that Cd sources are very rare. The natural sources include primarily ore mineralizations and occurrences in the crystalline units of the Tatricum and Veporicum as well as in metamorphosed complexes of the Tatricum, Veporicum, Gemericum and Neovolcanics. The major source areas of cadmium are the Spišsko-gemerské rudohorie, Nízke Tatry, Štiavnické vrchy and Malé Karpaty Mts. They form anomalies containing 0,3 - 3,1 mg.kg⁻¹ Cd and their influence extends to a distance of several tens of kilometres beyond their boundaries. Further major anomalies are presumably man-made. They concentrate in densely populated industrial areas. One of the biggest anomalies of this kind lies in the Danube Basin where a study of floodplain sediments has revealed its industrial origin.

The other areas have below-average Cd contents showing no relationship to the lithology of their source areas. These are dotted with local natural or man-made anomalies.

Cd

KADMIUM
CADMIUM
mg.kg⁻¹

Statistické parametre

Statistics Parametres

Aritmet. priemer 0,34

Arithmetic mean

Štandardná odchýlka 2,04

Standard Deviation

Geometr. priemer 0,13

Geometr. Mean

Medián 0,10

Median

Minimum 0,05

Minimum

Maximum 153,00

Maximum

25. percentil 0,05

25. percentil

75. percentil 0,30

75. percentil

99. percentil 3,10

Hladina významnosti (95 %) 0,03

Confidence Level (95 %)

Detekčný limit 0,10

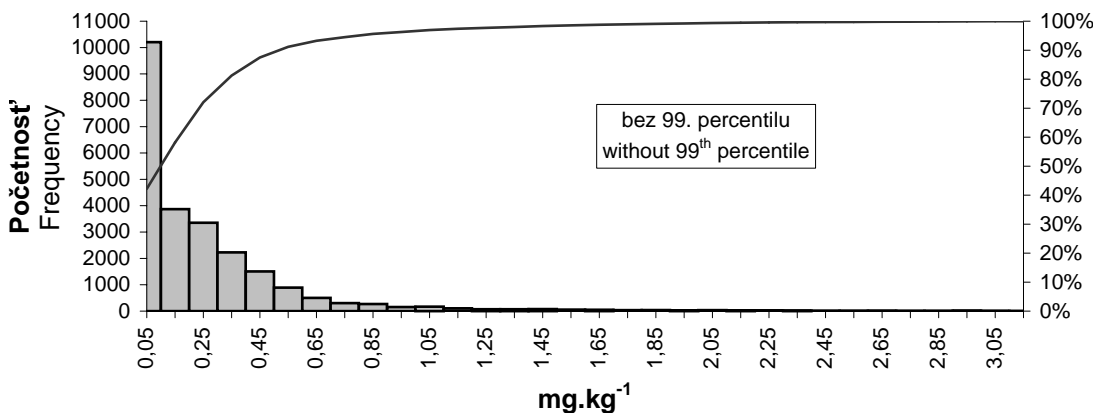
Detection limit

Počet vzoriek pod

detekčným limitom 10205

Number of samples below

detection limit



Triedy	Početnosť	Kumulatívne %	Triedy	Početnosť	Kumulatívne %
Classes	Frequency	Cumulative %	Classes	Frequency	Cumulative %
0,05	10205	42,19	1,65	52	98,77
0,15	3869	58,19	1,75	37	98,92
0,25	3353	72,05	1,85	41	99,09
0,35	2228	81,26	1,95	27	99,21
0,45	1506	87,49	2,05	38	99,36
0,55	892	91,17	2,15	26	99,47
0,65	501	93,24	2,25	24	99,57
0,75	305	94,50	2,35	20	99,65
0,85	269	95,62	2,45	12	99,70
0,95	155	96,26	2,55	11	99,75
1,05	169	96,96	2,65	15	99,81
1,15	107	97,40	2,75	9	99,85
1,25	73	97,70	2,85	9	99,88
1,35	72	98,00	2,95	16	99,95
1,45	78	98,32	3,05	10	99,99
1,55	57	98,56	>3,05	2	100,00

Cd

Kadmium
Cadmium

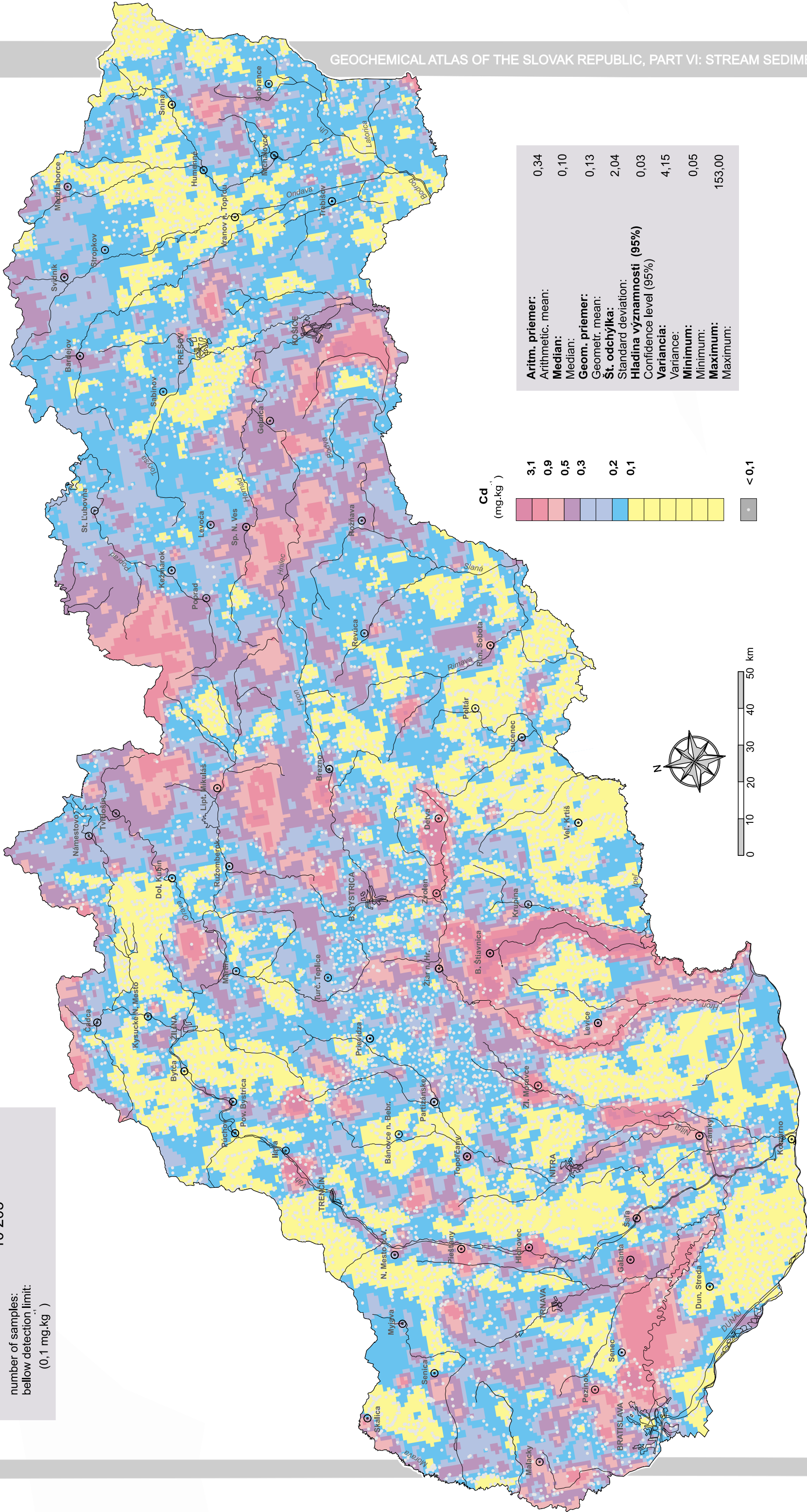
počet vzoriek:
number of samples:

24 432

počet vzoriek:
pod detekčným limitom:
(0,1 mg.kg)

10 205

number of samples:
below detection limit:
(0,1 mg.kg)



Cd

Cér (Ce)

(atómová hmotnosť 140,12; atómové číslo 58)

Cér patrí do skupiny lantanoidov [La, Ce, Pr, Nd, (Pm), Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb a Lu]. V prírodných podmienkach sa vyskytuje v oxidačnom stupni +3 a +4.

V magmatických procesoch možno pozorovať jeho obohatenie so vzrastajúcim alkalickým charakterom magmy. Vytvára samostatné minerálne fázy ako napr. monazit, bastnezit, alanit. Stopový obsah céru majú Ca minerály, napr. apatit, titanit, epidot a iné. Zvýšený obsah céru sa vyskytuje v pegmatitoch a hydrotermálnej mineralizácii v alkalických horninách.

Z vlastností minerálnych fáz a zlúčenín céru vyplýva, že pri procesoch zvetrávania je jeho mobilita pomerne nízka.

V riečnych sedimentoch je cér akumulovaný vo frakcii ťažkých minerálov.

Jeho priemyselná produkcia je veľmi nízka, má však stúpajúci charakter.

V praxi má viacúčelové využitie, napr. ako abrazívny materiál, v sklárskom priemysle a pod. Všeobecne je jeho antropogénny podiel v prírodnom prostredí málo významný.

Priemerná hodnota céru v riečnych sedimentoch Slovenska je $61 \pm 23 \text{ mg.kg}^{-1}$.

Distribúcia céru je v úzkej korelácii s horninovým prostredím znosových oblastí a korešponduje s distribúciou yttria a zirkónia.

Plochy s najnižšími anomáliami do 48 mg.kg^{-1} sú charakteristické pre viacero znosových oblastí. Sú to predovšetkým mezozoické karbonáty a paleogénne a neogénne sedimenty, v ktorých je nižšie zastúpenie céru v ílovcoch ako v pieskovcoch. Najnižšie anomálie v rámci uvedených sedimentov sú zrejme podmienené vyšším podielom karbonátovej prímеси v týchto horninách. K uvedenému koncentračnému intervalu patria aj znosové oblasti, tvorené východoslovenskými neovulkanickými horninami (Slanské vrchy a Vihorlat).

Hodnoty vyššie ako priemer sú takmer výlučne viazané na kryštalinikum tatrika, veporika a paleozoické metamorfity Spišsko-gemerského rudohoria. Podobné rozpätie koncentrácie céru je charakteristické aj pre oblasti stredoslovenských neovulkanitov. Na pomerne dobrú migračnú schopnosť céru poukazujú aj anomálie, ktoré sa ťiahu niekoľko kilometrov zo zdrojových znosových oblastí.

Cerium (Ce)

(atomic weight 140.12; atomic number 58)

Cerium is an element of the lanthanide group (La, Ce, Pr, Nd, (Pm), Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb and Lu). It naturally occurs in the oxidation states +3 and +4. In magmatic processes, its contents increase with the alkaline character of the magma. Cerium forms minerals of its own, such as monazite, bastnesite and allanite. Traces of cerium are found in Ca minerals, e.g. apatite, titanite, epidote and others. Increased Ce contents occur in pegmatites and hydrothermal mineralization amidst alkali rocks.

Owing to the properties of its minerals and compounds, cerium's mobility is fairly low during weathering. In stream sediments, cerium accumulates in the heavy-mineral fraction.

The industrial production of Ce is very low but increasing. It is used for many purposes, as an abrasive, in the glass industry, etc. In general, its man-made percentage in the environment is of little importance.

The average cerium value in Slovakia's stream sediments is $61 \pm 23 \text{ mg.kg}^{-1}$. Cerium distribution is governed by the rock environment of the source areas and corresponds to the distributions of yttrium and zirconium. The lows below 48 mg.kg^{-1} are typical of several source areas, mainly Mesozoic carbonates, and to a lesser extent also Paleogene and Neogene sediments whose sandstones are richer in cerium than claystones. The lowest values in these sediments are presumably caused by a higher proportion of a carbonate admixture in these rocks. This concentration interval is also typical of the Eastern Slovakian Neovolcanics (Slánske pohorie and Vihorlat Mts.).

The above-average values are associated almost exclusively with the crystalline units of the Tatricum and Veporicum and with Paleozoic metamorphosed rocks of the Spišsko-gemerské rudohorie. A similar concentration range typically occurs in the Central Slovakian Neovolcanics as well. A good migration capacity of cerium is suggested by anomalies stretching for several kilometers from their erosional source areas.

Ce

CÉR
CERIUM
 mg.kg^{-1}

Statistické parametre

Statistics Parametres

Aritmet. priemer 61,33

Arithmetic mean

Štandardná odchýlka 22,54

Standard Deviation

Geometr. priemer 58,00

Geometr. Mean

Medián 59,00

Median

Minimum 2,50

Minimum

Maximum 830,00

Maximum

25. percentil 50,00

75. percentil 69,00

99. percentil 140,00

Hladina významnosti (95 %) 0,28

Confidence Level (95 %)

Detekčný limit 5,00

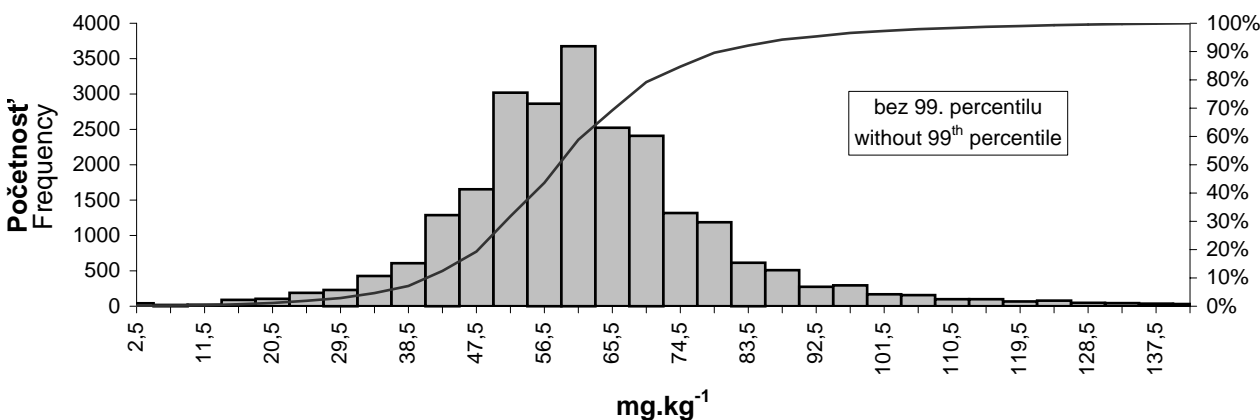
Detection limit

Počet vzoriek pod

detekčným limitom 42

Number of samples below

detection limit



Triedy	Početnosť	Kumulatívne %	Triedy	Početnosť	Kumulatívne %
Classes	Frequency	Cumulative %	Classes	Frequency	Cumulative %
2,5	42	0,17	74,5	1318	84,66
7,0	18	0,25	79,0	1187	89,57
11,5	21	0,33	83,5	614	92,11
16,0	90	0,71	88,0	510	94,22
20,5	105	1,14	92,5	275	95,35
25,0	189	1,92	97,0	295	96,57
29,5	230	2,87	101,5	169	97,27
34,0	427	4,64	106,0	157	97,92
38,5	608	7,15	110,5	99	98,33
43,0	1288	12,48	115,0	99	98,74
47,5	1653	19,31	119,5	67	99,02
52,0	3019	31,79	124,0	79	99,34
56,5	2863	43,63	128,5	48	99,54
61,0	3675	58,82	133,0	44	99,72
65,5	2523	69,25	137,5	36	99,87
70,0	2409	79,21	>137,5	31	100,00

Ce

Cér
Cerium

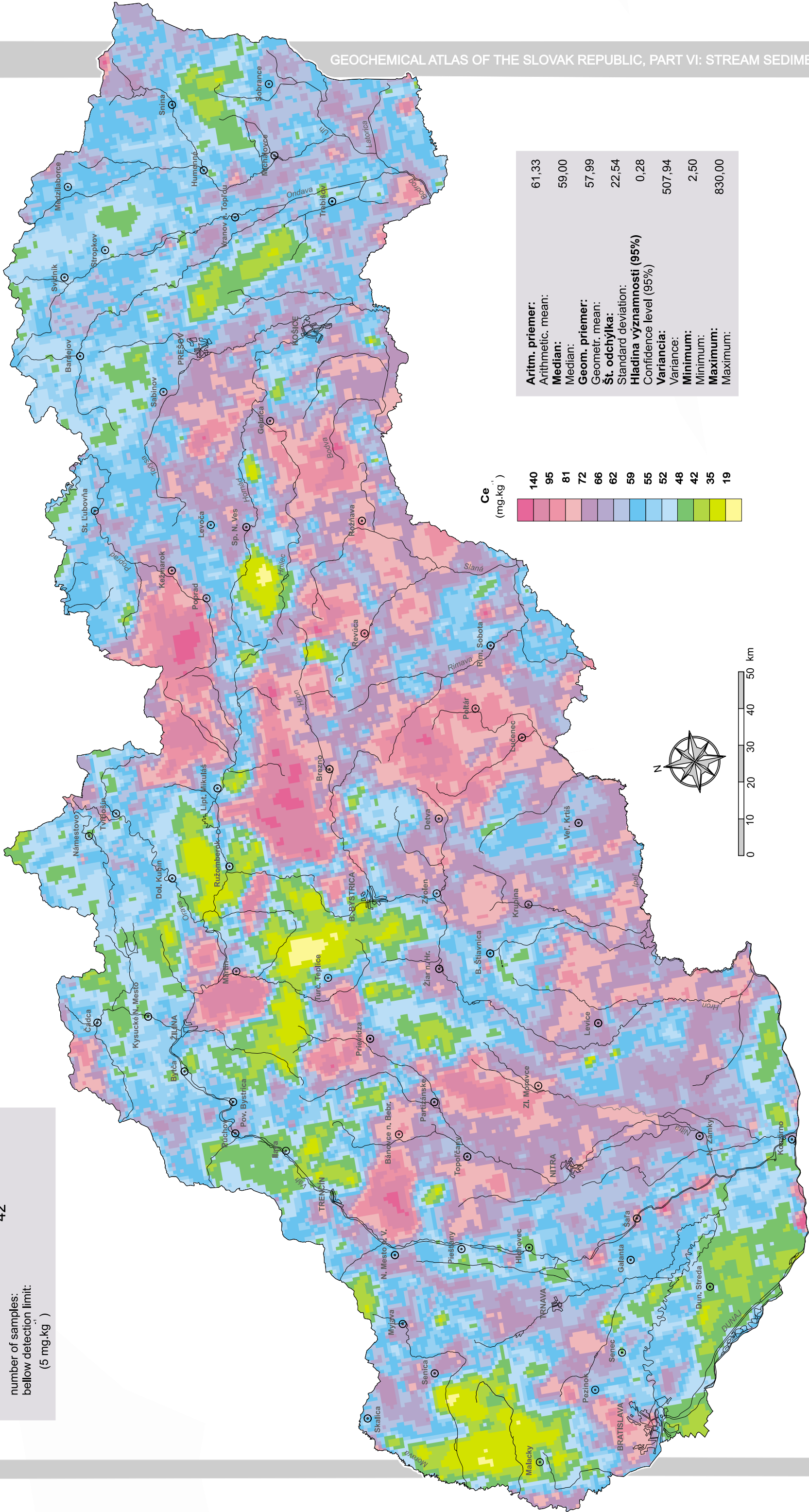
počet vzoriek:
number of samples:

24 432

počet vzoriek:
pod detekčným limitom:
(5 mg.kg)

42

number of samples:
below detection limit:
(5 mg.kg)



Kobalt (Co)

(atómová hmotnosť 58,9332; atómové číslo 27)

Kobalt je kovový prvok, ktorý sa v prírodných podmienkach vyskytuje v oxidačnom stupni +2 a +3. Má podobné litofilné a chalkofilné vlastnosti ako nikel.

Počas počiatočných fáz magmatických procesov kobalt nahrádza železo a horčík a zo silikátovej taveniny sa odstraňuje počas kryštalizácie olivínov, pyroxénov a amfibolov.

V procesoch metamorfózy sa považuje za imobilný prvok.

Vytvára minerálne fázy v podobe sulfidov, arzenidov a antimonidov. Ako stopový prvok je zastúpený v pyritoch, arzenopyritoch a v Mg-Fe silikátoch.

V procesoch zvetrávania je jeho mobilita kontrolovaná prostredníctvom špeciácie a valencie Fe a Mn. Hydratované minerálne fázy železa (najmä gothit) majú najväčší význam.

V riečnych sedimentoch je Co viazaný na detritické fázy, ktoré obsahujú najmä Mg-Fe silikáty, primárne oxidy a metastabilné sulfidy.

Kobalt sa používa v oceliarskom priemysle, pričom je jeho podstatná časť recyklovaná. Jeho svetová produkcia nie je veľmi významná, a preto sa nepokladá za prvok s veľkým antropogénnym vplyvom na životné prostredie, s výnimkou okolia hutníckych závodov.

Priemerná hodnota obsahu kobaltu v riečnych sedimentoch Slovenska je 9 ± 5 mg.kg⁻¹.

Distribúcia Co je silno podmienená jeho najvyšším zastúpením v neovulkanických horninách a rudnými mineralizáciami a výskytmi.

Plošne aj hodnotami najväčšie anomálie kobaltu sú v oblasti neovulkanických hornín na strednom aj na východnom Slovensku. Tieto pomerne kontinuálne zóny majú koncentráciu Co v rozmedzí 12-24 mg.kg⁻¹ a viac.

Ďalšie anomálie v rovnakom koncentračnom intervale, ale plošne menšie, sa vyskytujú najmä v regióne Spišsko-gemerského rudohoria a sedimentov vonkajšieho flyšového pásma. V prvom prípade sú zdrojom kobaltu predovšetkým rudné mineralizácie a výskyty, najmä magnezitovo-mastencové, sideritovo-ankeritové a komplexné sideritovo-sulfidické ložiská, kde je Co zastúpený prevažne v podobe minerálu kobaltínu. V druhom prípade je ťažké nájsť zdroj kobaltu. V pieskovcoch a ílovcoch je jeho priemerný obsah 4 mg.kg⁻¹, resp. 9 mg.kg⁻¹. Na základe koncentrácie v rozmedzí 20-40 mg.kg⁻¹ v riečnych sedimentoch Poľska vo flyšových sedimentoch s centrami v oblasti hutníckych podnikov možno predpokladať antropogénny pôvod kobaltu.

Podobne aj mnohé anomálie menšieho rozsahu na Slovensku sú sústredené do oblastí s hutníckym priemyslom.

Cobalt (Co)

(atomic weight 58.9332; atomic number 27)

Cobalt is a metallic element naturally occurring in the oxidation states +2 and +3. Its has both lihtophile and chalcophile properties similar to nickel. In the initial stages of magmatic processes it substitutes for iron and magnesium, and is removed from a silicate melt during the crystallization of olivines, pyroxenes and amphiboles. In metamorphic processes it is considered an immobile element.

Co forms the mineral phases of sulphides, arsenides and antimonides. It is a trace element in pyrite, arsenopyrite and Mg-Fe silicates.

In weathering processes its mobility is controlled by Fe and Mn forms of occurrence and valences. Hydrous mineral phases of iron, notably goethite, are of prime importance.

In stream sediments, Co is associated with detrital phases containing mostly Mg-Fe silicates, primary oxides and metastable sulphides.

Cobalt is used in steel-making, the majotity of it being recycled. Its world production is not very high and therefore it is not regarded as an element with a major man-made impact on the environment, except in the vicinity of smelting plants.

The average cobalt abundance in Slovakia's stream sediments is 9 ± 5 mg.kg⁻¹.

The distribution of Co is strongly controlled by its highest contents in Neogene volcanic rocks with ore mineralizations and occurrences.

The highest and most extensive cobalt anomalies occur in Neogene volcanics in central and eastern Slovakia alike. These fairly continuous zones contain between 12 and 24 mg.kg⁻¹ or more. Further anomalies of the same concentrations, but of smaller extent are found mainly in the Spišsko-gemerské rudohorie Mts. and sediments of the Outer Flysch belt. The former are due mostly to ore mineralizations, particularly magnesite-talc, siderite-ankerite and complex siderite-sulphide deposits where the majority of Co is present in the mineral cobaltite. The sources of cobalt in the latter are difficult to identify. The average values in sandstones and claystones are 4 mg.kg⁻¹ and 9 mg.kg⁻¹, respectively. In Poland, cobalt concentrations in stream sediments in areas underlain by flysch and close to smelting plants range from 20 to 40 mg.kg⁻¹ and suggest that the Co anomalies in adjacent areas of the Slovak Flysch belt have also been caused by human activity.

Likewise, a number of anomalies of smaller areal extent in Slovakia concentrate in areas with smelting industry.

Co

Kobalt
COBALT
mg.kg⁻¹

Štatistické parametre

Statistics Parametres

Aritmet. priemer 8,87

Arithmetic mean

Štandardná odchýlka 5,41

Standard Deviation

Geometr. priemer 7,77

Geometr. Mean

Medián 8,00

Median

Minimum 0,50

Minimum

Maximum 197,00

Maximum

25. percentil 6,00

25th Percentile

75. percentil 11,00

75th Percentile

99. percentil 24,00

99th Percentile

Hladina významnosti (95 %) 0,07

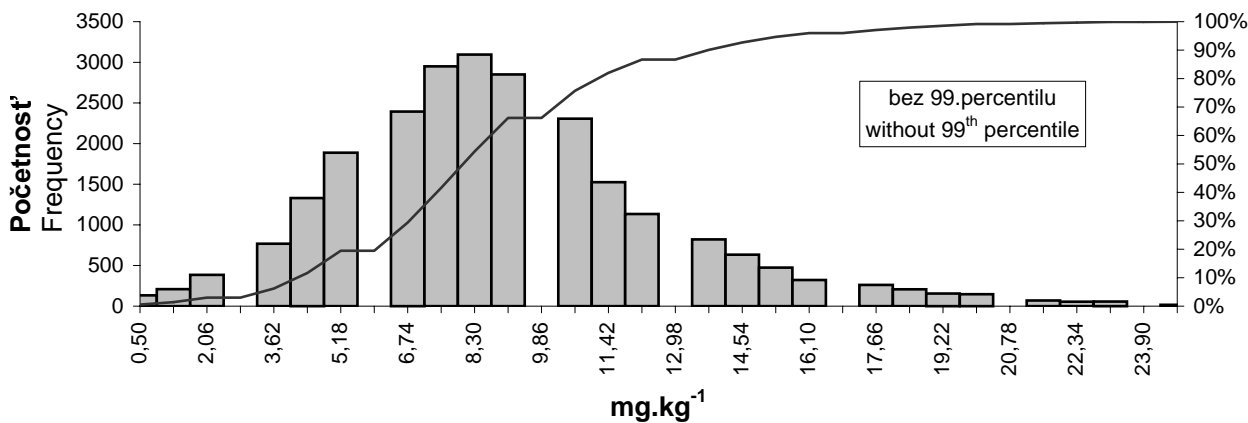
Confidence Level (95 %)

Detekčný limit 1,00

Detection limit

Počet vzoriek pod detekčný limit 133

Number of samples below detection limit



Triedy	Početnosť	Kumulatívne %	Triedy	Početnosť	Kumulatívne %
Classes	Frequency	Cumulative %	Classes	Frequency	Cumulative %
0,50	133	0,55	12,98	0	86,69
1,28	209	1,41	13,76	821	90,09
2,06	385	3,01	14,54	633	92,70
2,84	0	3,01	15,32	474	94,66
3,62	768	6,18	16,10	322	95,99
4,40	1330	11,68	16,88	0	95,99
5,18	1888	19,48	17,66	261	97,07
5,96	0	19,48	18,44	207	97,93
6,74	2394	29,38	19,22	155	98,57
7,52	2950	41,58	20,00	147	99,18
8,30	3095	54,374	20,78	0	99,178
9,08	2851	66,16	21,56	70	99,47
9,86	0	66,16	22,34	55	99,69
10,64	2307	75,70	23,12	57	99,93
11,42	1525	82,00	23,90	0	99,93
12,20	1134	86,69	>23,9	17	100,00

Co

Kobalt
Cobalt

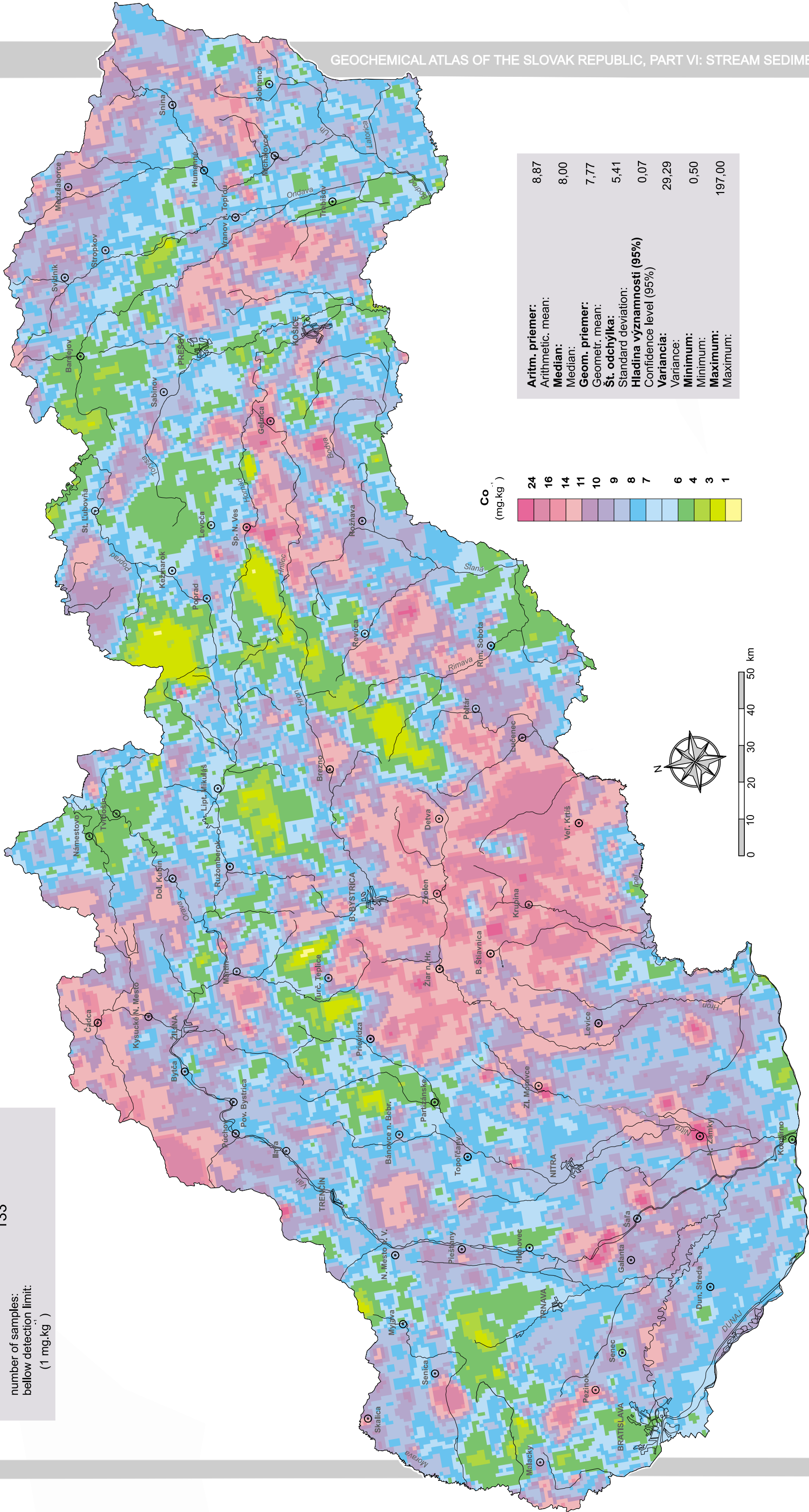
počet vzoriek:
number of samples:

24 432

počet vzoriek:
pod detekčným limitom:
(1 mg.kg)

133

number of samples:
below detection limit:
(1 mg.kg)



Chróm (Cr)

(atómová hmotnosť 51,996; atómové číslo 24)

Chróm je litofilný kovový prvok, ktorý sa v prírodných podmienkach vyskytuje v oxidačnom stupni +2, ale najmä +3 a +6. Trojmocný chróm môže nahrádzať Fe, Ti, Al, Mg a môže sa s týmito prvkami vyskytovať v silikátoch aj oxidoch.

Počas skorších fáz kryštalizačnej frakcionácie magmy sa distribuuje do spinelov a pyroxénov v ultrabázických horninách. Chróm je imobilný počas metamorfných procesov granulitovej fácie, amfibolitovej fácie a fácie zelených bridlíc.

Pri procesoch zvetrávania má chróm podobné vlastnosti ako železo a hliník a akumuluje sa v reziduálnych sedimentoch ako laterity a íly. Pri oxidačných podmienkach je šesťmocný chróm dobre rozpustný vo vodnom prostredí. V riečnych sedimentoch sa často vyskytuje ako chromit, resp. v spineloch a iných oxidoch, ktoré sú vysoko odolné proti zvetrávaniu. Niekedy sa chróm viazaný v Fe-Mg silikátoch môže uvoľňovať pri vysokých hodnotách E_h a nízkom pH, následne sa však sorbuje na ílové minerály a organickú hmotu.

Chróm sa používa najmä v oceliarskom priemysle ako legujúci prvok, ako pigment a pri výrobe chemikálií.

Zdrojom antropogénnej kontaminácie životného prostredia chrómom sú najčastejšie priemyselné odpadové vody najmä z galvanizovní, textilného a kožiarskeho priemyslu.

Priemerný obsah chrómu v riečnych sedimentoch Slovenska je $79 \pm 95 \text{ mg.kg}^{-1}$.

Distribúcia chrómu je úplne podmienená jeho obsahom v zdrojových horninách paleogénnych sedimentov. V nich je najvyšší obsah Cr (pieskovce 76 mg.kg^{-1} a ílovce až 100 mg.kg^{-1}), pričom maximum dosahuje až 375 mg.kg^{-1} .

Súvislá anomália s koncentráciou $85\text{--}310 \text{ mg.kg}^{-1}$ a viac sa viaže na sedimenty vonkajšieho flyšového pásma. Z tejto znosovej oblasti chróm migruje na veľké vzdialenosti, zrejme vďaka forme pomerne odolnej proti zvetrávaniu v podobe minerálu chromitu.

Podobná situácia je charakteristická aj pre zdrojové oblasti tvorené neogénnymi sedimentmi.

Vplyv zrudnenia s menším plošným rozsahom anomálií sa prejavuje najmä v Spišsko-gemerskom rudohorí a je podmienený výskytmi chromitov v ultramafických horninách gemerika.

V znosových oblastiach kryštalinika jadrových pohorí a neovulkanitov je podobné zastúpenie chrómu a anomálie v riečnych sedimentoch majú hodnoty v rozsahu $16\text{--}50 \text{ mg.kg}^{-1}$.

V oblasti dolných častí povodia Váhu a Nitry môžeme predpokladať časť chrómu v anomáliách ($95\text{--}150 \text{ mg.kg}^{-1}$) za antropogénnu.

Chromium (Cr)

(atomic weight 51.996; atomic number 24)

Chromium is a lithophile metallic element which naturally occurs in the oxidation state +2, but mainly +3 and +6. Trivalent chromium may replace Fe, Ti, Al, Mg and may be associated with these elements in silicates and oxides. During the early stages of the crystallization fractionation of magma, it enters spinels and pyroxenes in ultrabasic rocks. Chromium is immobile during the metamorphic processes of the granulite, amphibolite and greenschist facies. During weathering processes, chromium's properties resemble those of iron and aluminium and it accumulates in residual sediments like laterites and clays. Under oxidation conditions, hexavalent chromium is readily soluble in an aqueous environment. In stream sediments it often occurs in chromite, in spinels and other oxides highly resistant to weathering. Chromium in Fe-Mg silicates may sometimes be released at a high E_h and a low pH, but subsequently is intercepted by clay minerals and organic matter.

Chromium is used largely to make steel alloys, dyes and chemicals.

Major man-made sources of environmental pollution comprise industrial waste waters, mainly from galvanizing plants, textile and leather industries.

The average chromium abundance in Slovakia's stream sediments is $75 \pm 95 \text{ mg.kg}^{-1}$.

The distribution of chromium is completely governed by its content in the source rocks of Paleogene sediments. These sediments are richer in Cr than any other rock type in Slovakia (sandstones average 76 mg.kg^{-1} and claystones 100 mg.kg^{-1} , with highs attaining as much as 375 mg.kg^{-1}).

A continuous anomaly with concentrations between 85 and 310 mg.kg^{-1} and more is associated with sediments of the Outer Flysch belt. From this source area, chromium migrates over long distances, presumably as quite weathering-resistant chromite. The case of source areas underlain by Neogene sediments is similar.

The effect of mineralizations of smaller areal extent is evident mainly in the Spišsko-gemerské rudohorie Mts., notably that of chromite occurrences amidst ultrabasic rocks of the Gemericum.

In the source areas of the crystalline units of the core mountains and Neovolcanics, chromium values are similar and stream sediment anomalies range from 16 to 50 mg.kg^{-1} .

In the lower tracts of the Váh and Nitra basins, chromium anomalies ($95\text{--}150 \text{ mg.kg}^{-1}$) are probably in part man-made.

Cr

CHRÓM
CHROMIUM
 mg.kg^{-1}

Statistické parametre

Statistics Parametres

Aritmet. priemer 79,37

Arithmetic mean

Štandardná odchýlka 94,64

Standard Deviation

Geometr. priemer 67,02

Geometr. Mean

Medián 70,00

Median

Minimum 2,50

Minimum

Maximum 6520,00

Maximum

25. percentil 50,00

25th Percentile

75. percentil 90,00

75th Percentile

99. percentil 310,00

99th Percentile

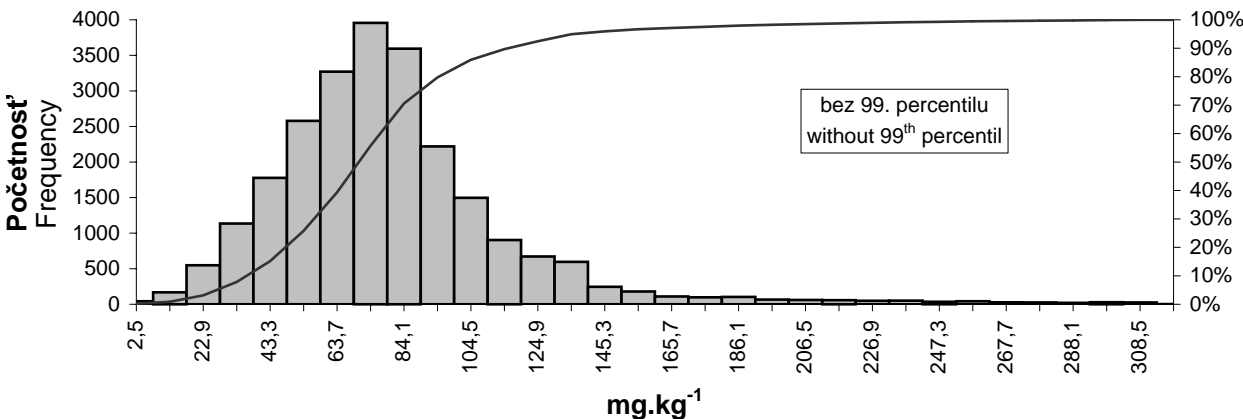
Hladina významnosti (95 %) 1,19

Confidence Level (95 %)

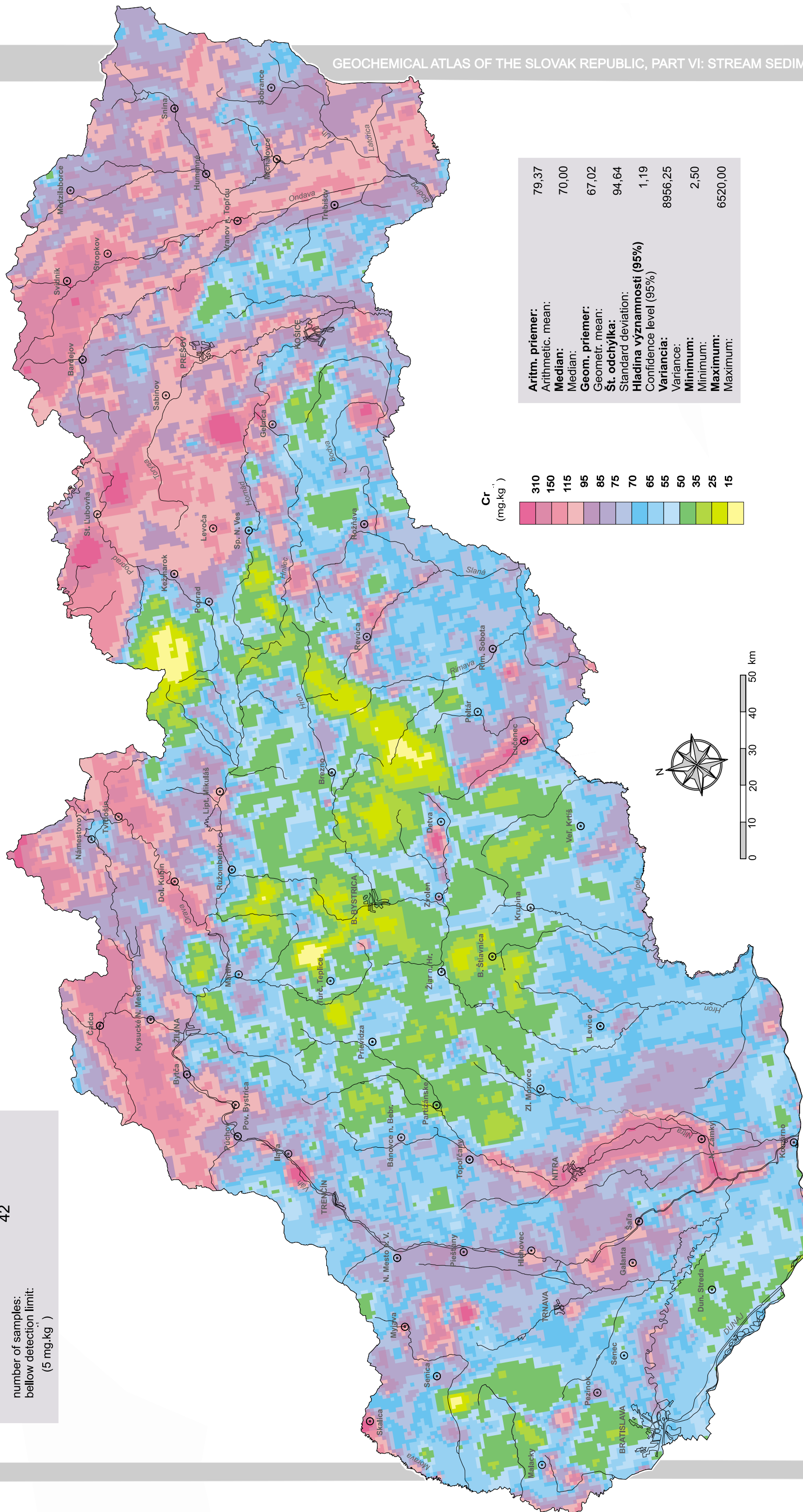
Počet vzoriek pod

detekčným limitom

Number of samples below
detection limit 42



Triedy	Početnosť	Kumulatívne %	Triedy	Početnosť	Kumulatívne %
Classes	Frequency	Cumulative %	Classes	Frequency	Cumulative %
2,5	42	0,17	165,7	109	97,13
12,7	168	0,87	175,9	98	97,54
22,9	549	3,14	186,1	103	97,97
33,1	1135	7,83	196,3	66	98,24
43,3	1777	15,18	206,5	61	98,49
53,5	2579	25,84	216,7	57	98,73
63,7	3271	39,36	226,9	49	98,93
73,9	3956	55,72	237,1	51	99,14
84,1	3594	70,58	247,3	35	99,28
94,3	2220	79,75	257,5	42	99,46
104,5	1497	85,94	267,7	28	99,57
114,7	904	89,68	277,9	26	99,68
124,9	672	92,46	288,1	20	99,76
135,1	596	94,92	298,3	29	99,88
145,3	246	95,94	308,5	26	99,99
155,5	180	96,68	>308,5	2	100,00



Meď (Cu)

(atómová hmotnosť 63,54; atómové číslo 29)

Meď je chalkofilný kovový prvok, ktorý sa v prírodných podmienkach vyskytuje v oxidačnom stupni 0, +1, ale najmä +2 a (+3). V redukčných podmienkach sa vyskytuje v podobe hydroxidov, karbonátov a tiež v natívnom stave.

V priebehu magmatických a vulkanických procesov tvorí sulfidy a oxidy v závislosti od fugacity kyslíka a síry.

Meď môže byť redistribuovaná počas procesov nízkostupňovej metamorfózy a metasomatózy.

V sedimentoch, ktoré neobsahujú minerály medi, sa Cu viaže na sekundárne Fe a Mn hydratované oxidy, ílové minerály a organickú hmotu.

V procesoch zvetrávania je meď pomerne imobilná, pretože pri oxidačných podmienkach je vyzrážaná v podobe karbonátov a hydroxidov a v redukčných podmienkach vo forme sulfidov. Na druhej strane, zo sulfidických minerálov (najmä chalkopyrit) sa Cu^{2+} pomerne rýchlo uvoľňuje v kyslých podmienkach ($\text{pH} < 5$). Všeobecne je preukázaná afinita medi k organickej hmote. Za prítomnosti hydratovaných Fe a Mn oxidov sa Cu prednostne viaže na ne ako koprecipituje.

Meď patrí medzi tzv. základné kovy so širokým využitím najmä v hutníctve, elektroinžinierstve, výrobe chemikálií a pod. Pomerne veľká časť sa recykluje.

Zdrojom antropogénnej kontaminácie je najmä v oblastiach metalurgických podnikov, aplikácie fungicídov v poľnohospodárstve, vinohradníctve a pod.

Distribúcia medi v riečnych sedimentoch Slovenska je podmienená kontrastnosťou jej obsahu v zdrojových horninách, výskytom rudných mineralizácií a v nemalom podiele je aktuálna jej antropogénna distribúcia do životného prostredia, ktorá má veľký plošný dosah najmä aplikáciou v poľnohospodárstve.

Priemerný obsah medi v riečnych sedimentoch Slovenska je $32 \pm 133 \text{ mg.kg}^{-1}$.

Najväčšia anomália medi v rozsahu $43\text{--}206 \text{ mg.kg}^{-1}$ a viac je viazaná na oblasť gemerika a veporika a nachádza sa približne medzi Rožňavou, Gelnicou a Spišskou Novou Vsou. V hlavnej miere je podmienená existenciou veľkého množstva ložísk a výskytov, kde hlavným, resp. sprievodným prvkom je meď. Podobná situácia je v regióne stredoslovenských neovulkanitov, podmienená najmä polymetalickými a porfýrovo-skarnovými Cu ložiskami v širokom okolí Banskej Štiavnice.

Zóny s nadpriemerným obsahom medi v riečnych sedimentoch ($31\text{--}69 \text{ mg.kg}^{-1}$) sú viazané na nížiny a vnútrohorské depresie s intenzívnymi poľnohospodárskymi aktivitami. Špecifikum predstavuje oblasť Malých Karpát so stratiformnými Sb-Au ložiskami v Pezinku, Perneku a Kuchyňi, kde je meď sprievodným prvkom, a spolu s historickým aj súčasným pestovaním viniča (postreký modrou skalicou) vytvárajú intenzívnu geogénno-antropogénnu anomáliu.

Copper (Cu)

(atomic weight 63.54; atomic number 29)

Copper is a chalcophile element which occurs in nature in the oxidation states 0, +1, but mainly +2 and (+3). Under reducing conditions the element is found in hydroxides, carbonates and as native copper.

During magmatic and volcanic processes it forms sulphides and oxides depending on oxygen and sulphur fugacities.

Copper may be redistributed by the processes of low-grade metamorphism and metasomatism. .

In sediments devoid of copper minerals, Cu is bound to hydrous Fe and Mn secondary oxides, clay minerals and organic matter.

In weathering processes, copper is fairly immobile because under oxidizing conditions it precipitates as carbonates and hydroxides, and under reducing ones as sulphides. In contrast, under acid conditions ($\text{pH} < 5$) Cu^{2+} is quite readily released from sulphide minerals, mainly chalcopyrite. Copper's general affinity to organic matter has been demonstrated. In the presence of hydrous Fe and Mn oxides, copper is bound to them rather than coprecipitated.

Copper is a base metal widely used primarily in the smelting, electro-engineering and chemical industries. A fairly large percentage of copper is recycled. Man-made copper contamination occurs largely in the vicinity of smelting plants, fungicide spraying in agriculture, vineyards, etc.

Copper distribution in Slovakia's stream sediments is governed by its variable contents in source rocks, occurrences of ore mineralization and, to a large extent, also by human activities, mainly agriculture.

The average copper content in Slovakia's stream sediments amounts to $32 \pm 133 \text{ mg.kg}^{-1}$.

The biggest copper anomaly with concentrations from 43 to 206 mg.kg^{-1} and more is situated in the Gemericum and Veporicum between the towns of Rožňava, Gelnica and Spišská Nová Ves. It is due to a multitude of deposits and occurrences where copper is a major or minor element. Similarly, anomalies in the Central Slovakian Neovolcanics are caused largely by base-metal and porphyry-skarn Cu deposits in the wider vicinity of Banská Štiavnica.

Zones with above-average copper levels in stream sediments ($31\text{--}69 \text{ mg.kg}^{-1}$) lie in lowlands and intramontane basins with intensive farming. Special mention should be made of the Malé Karpaty (Little Carpathians) area where the stratiform Sb-Au deposits Pezinok, Pernek and Kuchyňa with minor contents of copper in conjunction with historic and current vine-growing (blue vitriol spraying) have formed a big geogenic-man-made anomaly.

Cu

MEĎ
COPPER
 mg.kg^{-1}

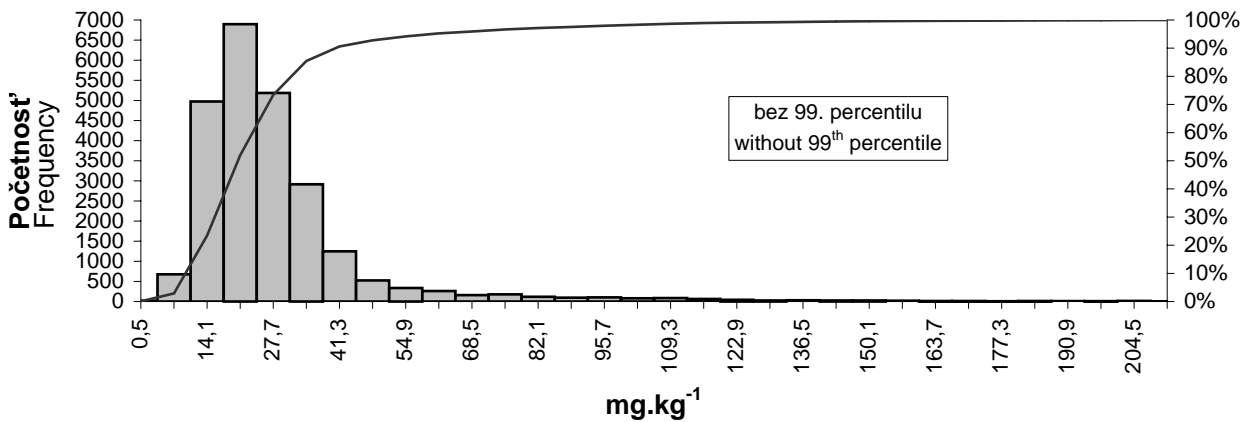
Statistické parametre Statistics Parametres	
Aritmet. priemer Arithmetic mean	31,99
Štandardná odchýlka Standard Deviation	132,54
Geometr. priemer Geometr. Mean	21,43
Medián Median	20,00
Minimum Minimum	0,50
Maximum Maximum	10530,00
25. percentil 25. percentil	15,00
75. percentil 75. percentil	28,00
99. percentil 99. percentil	206,00
Hladina významnosti (95 %) Confidence Level (95 %)	1,66

Detekčný limit
Detection limit

1,00

Počet vzoriek pod
detekčným limitom
Number of samples below
detection limit

21



Triedy Classes	Početnosť Frequency	Kumulatívne % Cumulative %	Triedy Classes	Početnosť Frequency	Kumulatívne % Cumulative %
0,5	21	0,09	109,3	87	98,66
7,3	676	2,88	116,1	63	98,92
14,1	4973	23,44	122,9	43	99,09
20,9	6897	51,956	129,7	27	99,20
27,7	5187	73,40	136,5	32	99,34
34,5	2915	85,45	143,3	27	99,45
41,3	1248	90,61	150,1	27	99,56
48,1	525	92,78	156,9	20	99,64
54,9	337	94,17	163,7	13	99,70
61,7	262	95,26	170,5	13	99,75
68,5	160	95,92	177,3	8	99,78
75,3	178	96,65	184,1	13	99,84
82,1	118	97,14	190,9	12	99,89
88,9	95	97,54	197,7	9	99,93
95,7	104	97,97	204,5	15	99,99
102,5	80	98,30	>204,5	3	100,00

Cu

Med'

Copper

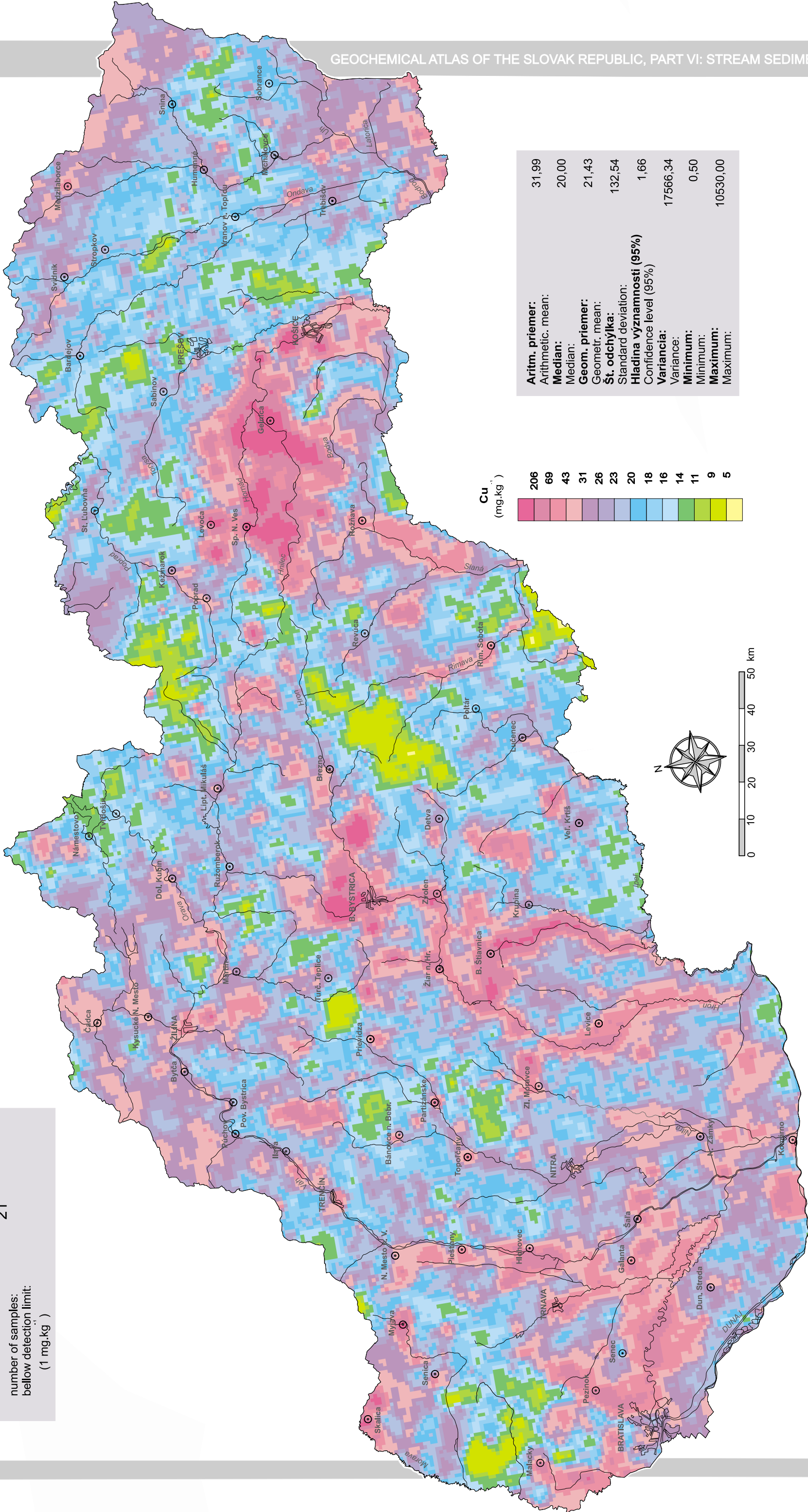
počet vzoriek:
number of samples:

24 432

počet vzoriek:
pod detekčným limitom:
(1 mg.kg)

21

number of samples:
below detection limit:
(1 mg.kg)



Železo (Fe)

(atómová hmotnosť 55,85; atómové číslo 26)

Železo je kovový prvok, ktorý sa v prírodných podmienkach vyskytuje v oxidačnom stave +2 a +3. Je hlavnou zložkou v Fe-Mg silikátoch a vyskytuje sa v mnohých oxidoch, sulfidoch a karbonátoch.

V priebehu magmatických procesov sa koncentruje v strednom štádiu frakcionácie magmy a v princípe sa akumuluje najmä v bazických horninách.

Počas procesov metamorfózy je železo v podstate imobilné.

Výskyt železa v sedimentárnych horninách je limitovaný mnohými faktormi ako pH-E_h podmienky, rozsah diagenetickej alterácie, granulometria sedimentov a pod. V mnohých prípadoch sú dominantnou fázou hydratované oxidy železa.

Hlavnými minerálmi železa sú magnetit, hematit, limonit, siderit, pyrotín, markazit a Fe-Mg silikáty ako olivín, pyroxény, amfiboly, biotit, granát a iné.

V procesoch zvetrávania sú oxidy železa pomerne stabilné. Ostatné minerály, ktoré obsahujú Fe, zvetrávajú ľahko. Dvojmocné železo je v roztoku stredne mobilné, zatiaľ čo trojmocné železo je imobilné. Z hľadiska chemického zloženia majú veľký geochemický význam hydratované oxidy železa, ktoré kontrolujú distribúciu najmä Ba, Mo, As a iných stopových prvkov.

Železo je jeden z najviac priemyselne používaných kovov hlavne v hutníctve a oceliarstve. Antropogénnou cestou sa pomerne v širokom rozsahu dostáva do životného prostredia, tento podiel je však pomerne náročné určiť.

Priemerný obsah železa v riečnych sedimentoch Slovenska je 2,86 ± 1,20 %, čo je hodnota nižšia ako v zemskej kôre.

Distribúcia železa pomerne dobre koreluje so zastúpením jednotlivých horninových typov v znosových oblastiach. Distribúcia železa je podobná hliníku, titánu, vanádu a kobaltu.

Jednou z najväčších anomálnych oblastí, kde sa obsah Fe v riečnych sedimentoch pohybuje v rozmedzí 3,52-6,92 %, sú znosové územia budované neovulkanickými horninami.

V rovnakom intervale, ale menej spojitě sú anomálie v regiónoch paleozoických metamorfítov, kde zdrojové horniny obsahujú v priemere 2,84-11,41 % FeO_T. V obidvoch uvedených oblastiach sa nachádza aj veľké množstvo rudných ložísk a výskytov, kde je železo viazané v hlavnej, resp. vedľajšej minerálnej fáze.

V znosových oblastiach tvorených kryštalinikom jadrových pohorí Západných Karpát dosahuje koncentrácia železa priemerné a nižšie hodnoty.

Zdrojové územia budované paleogénnymi sedimentmi sa vyznačujú veľmi variabilným obsahom železa (2-7 %). Jeho koncentrácia je vo veľkej miere podmienená zastúpením pyritu v fľovcoch a pieskoch.

Anomáliami s najnižším obsahom železa sa vyznačujú znosové oblasti budované mezozoickými karbonátmi, a najmä dominantne tvorené dolomitmi. Tie ako zdrojové horniny majú najnižší obsah FeO_T, v priemere 0,21 %.

Iron (Fe)

(atomic weight 55.85; atomic number 26)

Iron is a metallic element naturally occurring in the oxidation states +2 and +3. It is a major constituent of Fe-Mg silicates and occurs in a number of oxides, sulphides and carbonates.

During magmatic processes, iron concentrates in the middle stage of magmatic fractionation and is accumulated essentially in basic rocks.

During metamorphic processes, iron is basically immobile.

Iron occurrences in sedimentary rocks are limited by numerous factors, such as pH-E_h conditions, extent of diagenetic alterations, sediment grainsize, etc. Hydrous iron oxides are often a predominant phase.

Major iron minerals include magnetite, hematite, limonite, siderite, pyrrhotite, marcasite and Fe-Mg silicates like olivine, pyroxenes, amphiboles, biotite, garnet, etc.

In weathering processes, iron oxides are fairly stable. The other iron-containing minerals weather readily. Ferrous iron has a medium mobility in solution, whereas ferric iron is immobile. As for chemical composition, hydrous iron oxides are of great geochemical importance as they control the distribution mainly of Ba, Mo, As and other trace elements. Iron is one of the most widely used metals, primarily in smelting and steel industry.

The amount of iron dispersed in the environment by man is large but difficult to estimate in more detail.

The iron content in Slovakia's stream sediments averages 2.86 ± 1.20 %, less than the average crustal abundance.

The distribution of iron correlates quite well with the distribution of respective rock types in source areas. The iron distribution is very similar to that of aluminium, titanium, vanadium and cobalt.

One of the largest anomalies with Fe contents between 3.52 and 6.92 % in stream sediments is located in an area underlain by Neogene volcanics. Fairly discontinuous anomalies with similar contents (2.84 - 11.41 % FeO_T) occur in regions dominated by Paleozoic metamorphosed rocks. A multitude of ore deposits and occurrences in both these areas contain iron bound to the major or minor mineral phase.

In source areas underlain by the crystalline units of the Western Carpathian core mountains, iron concentrations attain average or lower levels.

Source areas dominated by Paleogene sediments typically have highly variable iron contents (2 - 7 %). These iron contents depend to a great extent on the percentage of pyrite in claystones and sandstones.

Anomalies with the lowest iron contents characterize source areas underlain by Mesozoic carbonates, notably those dominated by dolomites. These source rocks have the lowest FeO_T content averaging just 0.21 %.

Fe

ŽELEZO
IRON
%

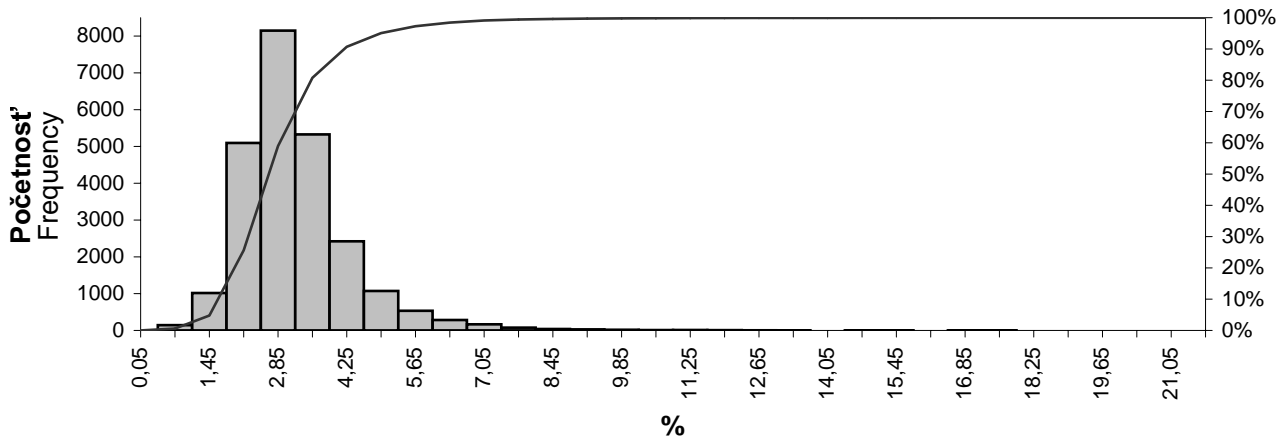
Štatistické parametre

Statistics Parametres

Aritmet. priemer	2,86
Arithmetic mean	
Štandardná odchýlka	1,20
Standard Deviation	
Geometr. priemer	2,66
Geometr. Mean	
Medián	2,65
Median	
Minimum	0,05
Minimum	
Maximum	21,14
Maximum	
25. percentil	2,14
75. percentil	3,32
99. percentil	6,92
Hladina významnosti (95 %)	0,02
Confidence Level (95 %)	

Detekčný limit	0,01
Detection limit	

Počet vzoriek pod detekčným limitom	0
Number of samples below detection limit	



Triedy Classes	Početnosť' Frequency	Kumulatívne % Cumulative %	Triedy Classes	Početnosť' Frequency	Kumulatívne % Cumulative %
0,05	1	0,00	11,25	12	99,87
0,75	144	0,59	11,95	8	99,90
1,45	1017	4,76	12,65	5	99,92
2,15	5096	25,61	13,35	3	99,93
2,85	8149	58,97	14,05	0	99,93
3,55	5328	80,77	14,75	3	99,95
4,25	2422	90,69	15,45	3	99,96
4,95	1073	95,08	16,15	1	99,96
5,65	535	97,27	16,85	3	99,98
6,35	283	98,43	17,55	2	99,98
7,05	166	99,11	18,25	0	99,98
7,75	76	99,42	18,95	1	99,99
8,45	40	99,58	19,65	0	99,99
9,15	29	99,7	20,35	1	99,99
9,85	18	99,77	21,05	1	99,99
10,55	11	99,82	>21,05	1	100,00

Fe

Železo

Iron

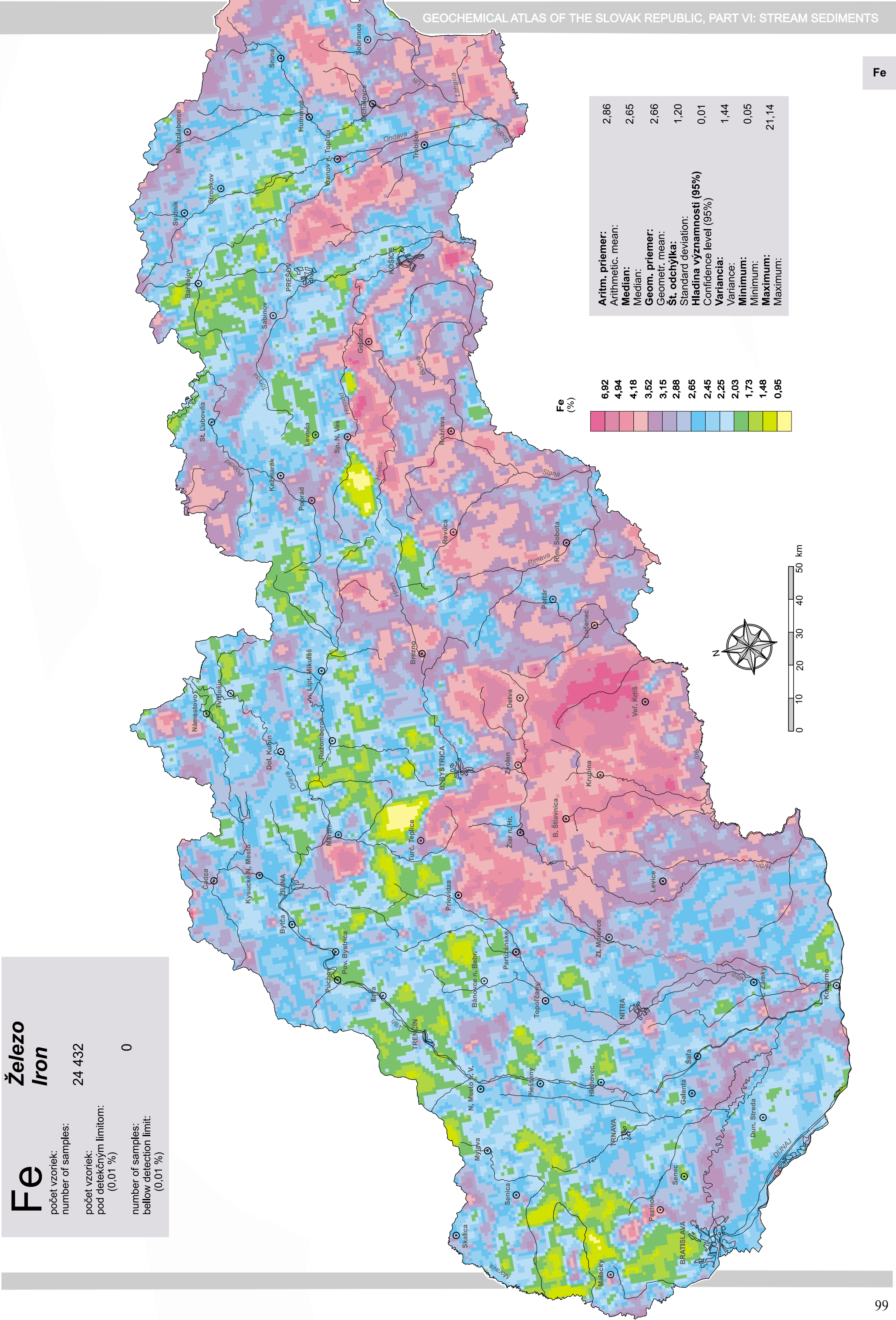
počet vzoriek:
number of samples:

24 432

počet vzoriek:
pod detekčným limitom:
(0,01 %)

0

number of samples:
below detection limit:
(0,01 %)



Gálium (Ga)

(atómová hmotnosť 69,72; atómové číslo 31)

Gálium je litofilný stopový prvok, ktorý sa v prírodných podmienkach vyskytuje v oxidačnom stupni +3. Má podobné geochemické vlastnosti ako hliník.

Gálium v procesoch diferenciácie magmy sa preferenčne akumuluje v neskoršom stupni tohto procesu v alkalických magmách, ich diferenciátoch a fluidných fázach. Gálium má chalkofilné vlastnosti v stredno- a nízkotermálnych roztokoch.

V procesoch metamorfozy je gálium relatívne imobilné, viaže sa v plagioklasoch a granátoch počas vyššieho stupňa a v sludách počas nižšieho stupňa metamorfozy.

Gálium je zastúpené vo všetkých mineráloch hliníka (sludy, granáty, magnetit, andaluzit, a hlavne bauxit).

V procesoch zvetrávania má gálium nízku mobilitu podobne ako Al v dôsledku nízkej rozpustnosti $\text{Ga}(\text{OH})_3$. Gálium je rozpustnejšie, na rozdiel od hliníka, v rozmedzí pH 4-5. V riečnych sedimentoch všeobecne možno pozorovať dve kategórie asociácie prvkov s Ga: v prostredí bohatom na SiO_2 sú to Ce, La, Y, Sn a Be, v prostredí s nedostatkom SiO_2 sú to Fe, Ti, Nb, Co a V.

Svetová produkcia gália je nízka, používa sa najmä v technológii polovodičov. Jeho technogénny vplyv na životné prostredie je málo významný.

Distribúcia gália odráža geologickú stavbu Západných Karpát. Priemerná hodnota Ga v riečnych sedimentoch Slovenska je $14 \pm 6 \text{ mg.kg}^{-1}$. Anomálne hodnoty v koncentračnom rozsahu 19-30 mg.kg^{-1} sú viazané na širšie oblasti kryštalinika jadrových pohorí.

Granitoidy predstavujú významnú znosovú oblasť, majú však nižší priemerný obsah gália (v závislosti od kyslosti 17-21 mg.kg^{-1}) ako riečne sedimenty. Pravdepodobne je to spôsobené akumuláciou Ga v riečnych sedimentoch a jeho väčšou migračnou schopnosťou, čo sa prejavuje rozsiahlosťou uvedených anomálií.

Pomerne veľká plocha územia (cca 55 %) má hodnoty koncentrácie gália pohybujúce sa okolo priemeru.

Najnižšie hodnoty v intervale 2-9 mg.kg^{-1} sú typické pre prakticky všetky mezozoické karbonátové horniny. Zdrojové oblasti, resp. materské horniny obsahujú v priemere iba 5 mg.kg^{-1} gália. Okrem znosových oblastí tvorených karbonátmi sú v uvedenom koncentračnom rozpätí aj rozsiahle kontinuálne zóny v Záhorskej a Podunajskej nížine.

Distribúcia gália v riečnych sedimentoch je veľmi podobná hliníku a beryliu, čo vyplýva z ich geochemického charakteru a naznačuje rovnaké zdroje.

Gallium (Ga)

(atomic weight 69.72; atomic number 31)

Gallium is a lithophile trace element naturally occurring in the oxidation state +3. Its geochemical properties are similar to those of aluminium.

In the process of magmatic differentiation, gallium preferentially concentrates in later stages in alkaline magmas, their differentiated fractions and fluid phases. In medium- and low-temperature solutions, gallium has chalcophile properties.

In metamorphic processes, gallium is fairly immobile, bound to plagioclases and garnets during higher-grade metamorphism and to micas during lower-grade one.

Gallium is found in all aluminium minerals (micas, garnets, andalusite and mainly bauxite minerals).

Like Al, during weathering processes gallium is little mobile owing to the limited solubility of $\text{Ga}(\text{OH})_3$. Unlike Al, gallium is more soluble at pH 4 - 5. In stream sediments, gallium is commonly found in two elemental associations: 1. in silica-rich environments: Ce, La, Y, Sn and Be, 2. in silica-deficient environments: Fe, Ti, Nb, Co and V.

The world gallium production is low, the main use being in semiconductor technologies. Its technogenic effect on the environment is of little importance.

The gallium distribution reflects the geological structure of the Western Carpathians. The average gallium abundance in Slovakia's stream sediments is $14 \pm 6 \text{ mg.kg}^{-1}$. Anomalous values between 19 and 30 mg.kg^{-1} are associated with the wider areas of the crystalline units of the core mountains.

Granitoids making up a major source area have a lower average gallium content (from 17 to 21 mg.kg^{-1} depending on acidity) than stream sediments, presumably as a result of Ga accumulation in stream sediments. Thanks to its fairly high migration capacity, gallium anomalies are quite extensive.

Over a relatively large area (approx. 55 %), gallium concentrations vary around the average.

The lowest levels between 2 and 9 mg.kg^{-1} are typical of virtually all Mesozoic carbonate rocks. The source areas and parent rocks average just 5 mg.kg^{-1} Ga. Apart from the carbonate-dominated source areas, lows with similar contents are found also in large continuous zones in the Záhorie and Danube lowlands.

The distribution of gallium in stream sediments is very similar to those of aluminium and beryllium thanks to their equal geochemical character and possibly also identical sources.

Ga

GÁLIUM
GALLIUM
 mg.kg^{-1}

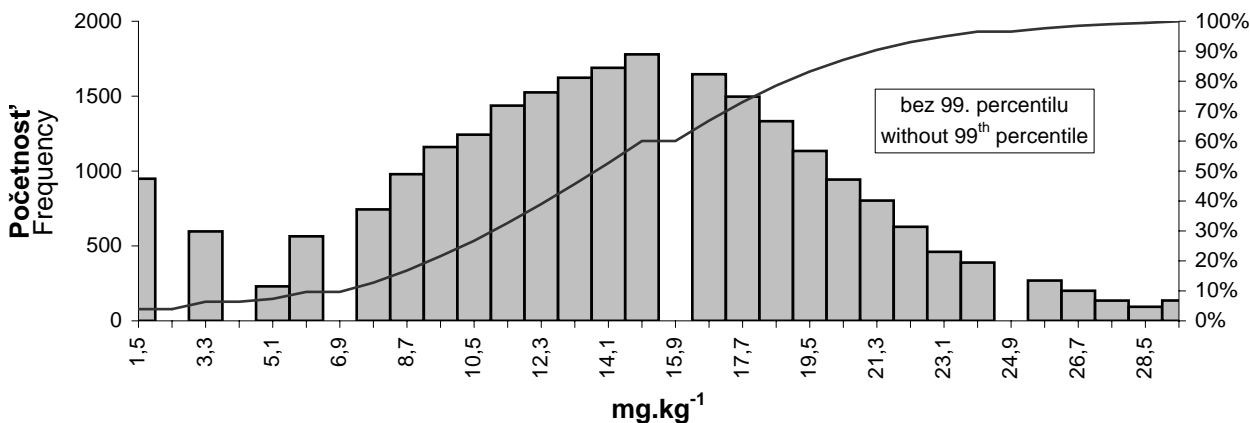
Statistické parametre Statistics Parametres	
Aritmet. priemer Arithmetic mean	14,2
Štandardná odchýlka Standard Deviation	6,23
Geometr. priemer Geometr. Mean	12,39
Medián Median	14,00
Minimum Minimum	1,50
Maximum Maximum	136,00
25. percentil	10,00
75. percentil	18,00
99. percentil	30,00
Hladina významnosti (95 %) Confidence Level (95 %)	0,08

Detekčný limit
Detection limit

3,00

Počet vzoriek pod
detekčným limitom
Number of samples below
detection limit

949



Triedy Classes	Početnosť Frequency	Kumulatívne % Cumulative %	Triedy Classes	Početnosť Frequency	Kumulatívne % Cumulative %
1,5	949	3,92	15,9	0	60,03
2,4	0	3,92	16,8	1646	66,83
3,3	597	6,39	17,7	1497	73,02
4,2	0	6,39	18,6	1333	78,53
5,1	230	7,34	19,5	1134	83,22
6,0	564	9,67	20,4	943	87,12
6,9	0	9,67	21,3	803	90,44
7,8	744	12,75	22,2	628	93,03
8,7	979	16,80	23,1	461	94,94
9,6	1160	21,59	24,0	389	96,55
10,5	1243	26,73	24,9	0	96,55
11,4	1437	32,67	25,8	269	97,69
12,3	1525	38,98	26,7	201	98,49
13,2	1623	45,69	27,6	135	99,05
14,1	1689	52,67	28,5	94	99,44
15,0	1779	60,03	>28,5	136	100,00

Ga

počet vzoriek:
number of samples:

24 432

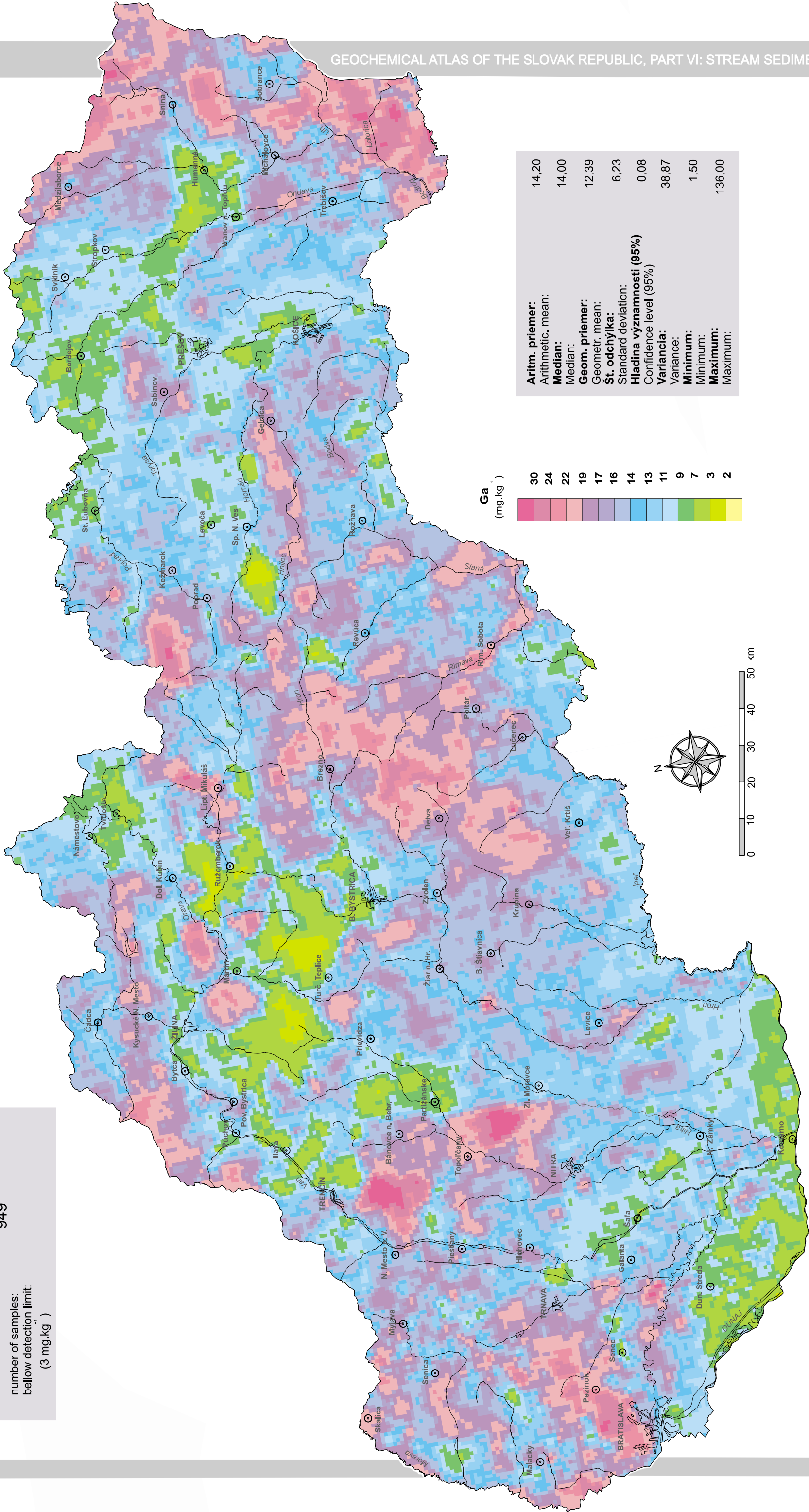
Gálius
Gallium

počet vzoriek:
pod detekčným limitom:
(3 mg.kg)

949

number of samples:
below detection limit:
(3 mg.kg)

Ga



Ortuť (Hg)

(atómová hmotnosť 200,61; atómové číslo 80)

Ortuť sa v prírodných podmienkach vyskytuje v oxidačných stupňoch 0, +1 a +2, pričom dominuje Hg²⁺.

Ortuť má špecifické geochemické vlastnosti. V minerálnej forme sa prakticky nevyskytuje v magmatických, pegmatitových, kontaktných ani pneumatolytických rudných asociáciách. Jej najvýznamnejším minerálom je sulfid – rumelka (cinabaryt). Vznik rumelky je úzko viazaný na hydrotermálne prostredia pri najnižšej teplote. Všetky ložiská sú pomagmatické a uvažuje sa, že ich zdrojom sú značne diferencované kyslé alebo neutrálne magmy. Rozptýlená ortuť sa vyskytuje v sulfidoch, ktoré kryštalizujú pri nízkej teplote. V priebehu procesov zvetrávania je rumelka prakticky rezistentná a extrémne nízko rozpustná vo vode. Vstup ortuti do geochemického cyklu z tohto hľadiska je najmä vo forme mechanicky degradovaných častí. Veľmi dôležitým prírodným zdrojom Hg je odplynovanie z hornín zemskej kôry, vulkanických emisií, vegetácie a oceánu.

Ortuť má široké použitie aj historicky (na základe archeologických dôkazov 3 500 rokov) v rozličných odvetviach ako napr. chemický, farbiansky a papierenský priemysel, výroba batérií, medicína a pod.

Ortuť možno považovať za prvok, ktorý v pomerne veľkom rozsahu kontaminuje životné prostredie z antropogénnych zdrojov.

Až okolo 90 % zo všetkých hodnôt sa pohybuje do koncentrácie 0,3 mg.kg⁻¹. Iba riečne sedimenty zo zdrojových oblastí Spišsko-gemerského rudohoria a okolia Banskej Bystrice indikujú najvyššiu koncentráciu ortuti.

Regionálne anomálie v Spišsko-gemerskom rudohorí sú zapríčinené koncentráciou ložísk a výskytov ortuti a ortuť je aj sprievodný prvok v komplexných sideritovo-sulfidických rudách. Celá oblasť tvorí geogénno-antropogénnu anomáliu.

Zvýšený obsah ortuti vo vonkajšom flyšovom pásme korešponduje s litológiou (priemerný obsah Hg v ílovcoch je 0,185 mg.kg⁻¹ a v pieskovcoch 0,137 mg.kg⁻¹).

Kontinuálne zóny s obsahom ortuti v intervale 0,16-0,63 mg.kg⁻¹ sú identifikované v povodí rieky Nitry od Prievidze, rieky Váh od Nového Mesta nad Váhom a v oblasti Malého Dunaja. Zdrojové oblasti tu nedosahujú uvedený koncentračný rozsah, a preto možno predpokladať, že ide o antropogénnu dotáciu. Tá sa potvrdila v oblasti Galanty a Šale aplikáciou povodňových sedimentov a určením industriálnej hodnoty a hodnoty pozadia, ktorá je viacnásobne nižšia.

Mercury (Hg)

(atomic weight 200.61; atomic number 80)

Mercury naturally occurs in the oxidation states 0, +1 and +2, Hg²⁺ being most abundant.

Mercury has specific geochemical properties. Native mercury is virtually nonexistent in igneous, pegmatite, contact-metamorphic and pneumatolitic ore assemblages. Its major mineral is the sulphide cinnabar. Cinnabar is formed in hydrothermal environments at the lowest temperatures. All Hg deposits are post-magmatic, presumably derived from highly differentiated acid or intermediate magmas. Disseminated mercury occurs in sulphides which crystallized at low temperatures.

Cinnabar is virtually resistant to weathering and its solubility in water is extremely low. For these reasons, mercury enters the geochemical cycle primarily in the form of mechanically released particles. Major natural sources of Hg comprise degassing of rocks in the earth's crust, volcanic emissions, vegetation and oceans.

Mercury has been used for a long time (archeological evidence indicates 3,500 years) in various industries, such as production of chemicals, dyes, paper, batteries, medicaments, etc.

Mercury from man-made sources extensively contaminates the environment.

About 90 % of the samples contained less than 0.3 mg.kg⁻¹ Hg. Only stream sediments from source areas in the Spišsko-gemerské rudohorie Mts. and the Banská Bystrica area display the highest mercury concentrations.

The regional anomalies in the Spišsko-gemerské rudohorie are caused by a multitude of mercury deposits and occurrences and by mercury associated with complex siderite-sulphide ores. The entire area is occupied by a geogenic anomaly.

Increased mercury contents in the Outer Flysch belt correspond to its lithology (claystones average 0.185 mg.kg⁻¹ and sandstones 0.137 mg.kg⁻¹ Hg).

Continuous zones with mercury contents between 0.16 and 0.63 mg.kg⁻¹ have been identified in the Nitra Basin downstream from the town of Prievidza, in the Váh Basin downstream from Nové mesto nad Váhom and in the Malý Dunaj area. The concentrations in the source areas are lower and therefore these anomalies are probably caused by human activities. A man-made origin of the anomalies has been confirmed in the Galanta and Šaľa areas by determining industrial and background values in floodplain sediments, the latter being several times lower.

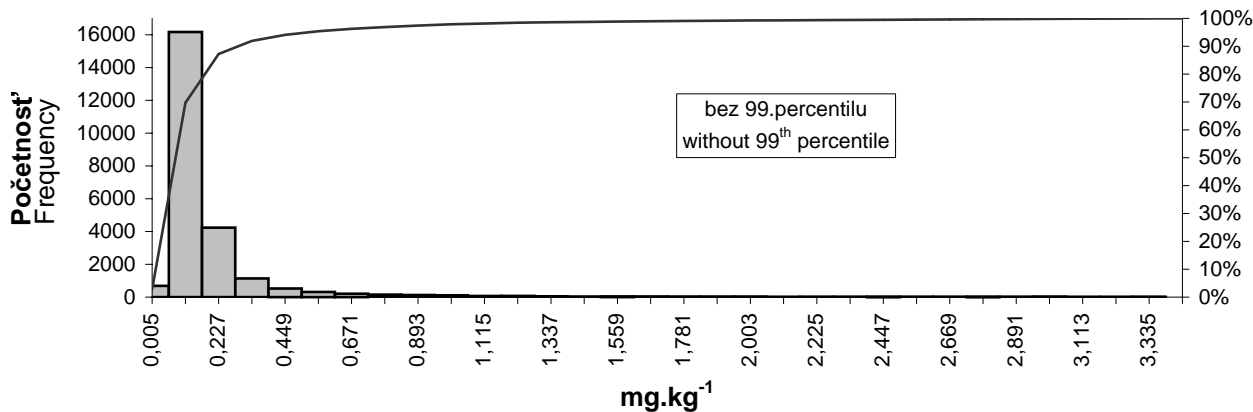
Hg

ORTUŤ
MERCURY
mg.kg⁻¹

Statistické parametre Statistics Parametres	
Aritmet. priemer Arithmetic mean	0,30
Štandardná odchýlka Standard Deviation	3,31
Geometr. priemer Geometr. Mean	0,09
Medián Median	0,08
Minimum	0,005
Maximum	338,10
25. percentil	0,05
75. percentil	0,14
99. percentil	3,34
Hladina významnosti (95 %) Confidence Level (95 %)	0,04

Detekčný limit Detection limit	0,01
-----------------------------------	------

Počet vzoriek pod detekčným limitom Number of samples below detection limit	687
--	-----



Triedy Classes	Početnosť Frequency	Kumulatívne % Cumulative %	Triedy Classes	Početnosť Frequency	Kumulatívne % Cumulative %
0,005	687	2,84	1,781	23	99,07
0,116	16171	69,70	1,892	23	99,17
0,227	4239	87,22	2,003	22	99,26
0,338	1137	91,92	2,114	11	99,31
0,449	527	94,10	2,225	16	99,37
0,560	315	95,40	2,336	12	99,42
0,671	206	96,25	2,447	17	99,49
0,782	154	96,89	2,558	15	99,55
0,893	128	97,42	2,669	14	99,61
1,004	110	97,87	2,780	19	99,69
1,115	70	98,16	2,891	16	99,76
1,226	73	98,47	3,002	21	99,84
1,337	39	98,63	3,113	11	99,89
1,448	25	98,73	3,224	10	99,93
1,559	34	98,87	3,335	15	99,99
1,670	26	98,98	>3,335	2	100,00

Hg

Ortut'

Mercury

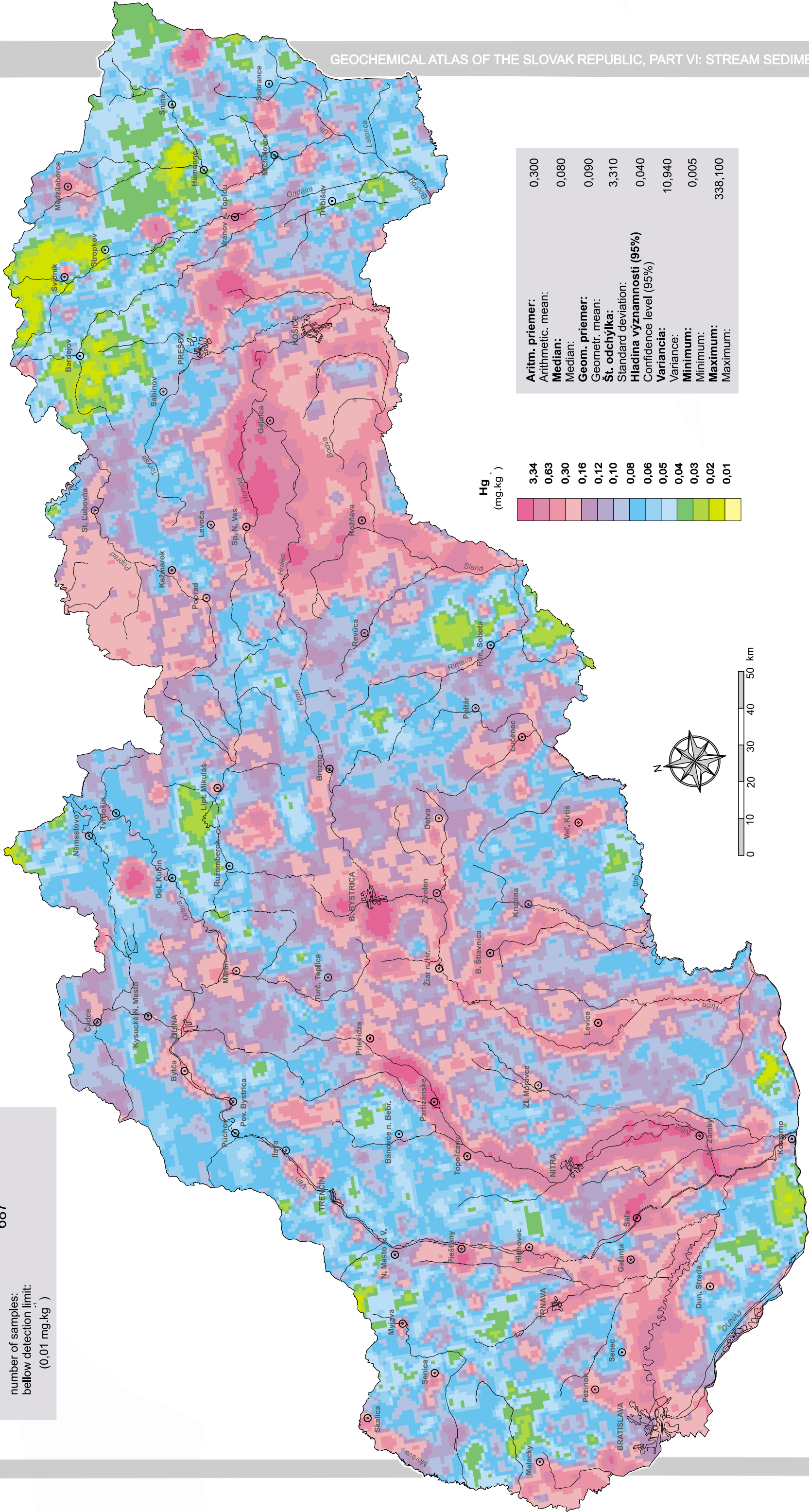
počet vzoriek:
number of samples:

24 432

počet vzoriek:
pod detekčným limitom:
(0,01 mg.kg)

687

number of samples:
below detection limit:
(0,01 mg.kg)



Hg

Draslík (K)

(atómová hmotnosť 39,102; atómové číslo 19)

Draslík je jeden z hlavných horninotvorných prvkov v zemskej kôre. V prírodných podmienkach sa vyskytuje v oxidačnom stupni +I. V mineráloch môže byť nahradený Rb, Cs, Ba, Pb a Tl vďaka podobným geochemickým vlastnostiam.

V priebehu diferenciácie magmy sa progresívne koncentruje, pričom platí, že jeho obsah je vyšší v kyslých vyvretých horninách oproti bazickým. Koncentruje sa aj v hydrotermálnych roztokoch a pri procesoch metasomatózy.

V procesoch metamorfózy je draslík pomerne stály prvok. Jeho mobilizácia môže nastať počas retrográdnej metamorfózy (granulitovo-amfibolitová fácia).

V sedimentárnych horninách je draslík fixovaný v autigénnom illite, alebo sorbovaný na povrchu ílových minerálov.

Hlavnými minerálmi draslíka sú K živce, muskovit, biotit a evapority, ako napr. polyhalit, silvín a pod.

Draselné živce sú odolné proti zvetrávaniu. V roztoku je draslík dobre mobilný v širokom rozmedzí pH a E_h . Jeho mobilita je silno ovplyvnená sorpciou na ílových mineráloch.

Draslík sa ťaží z draselných solí. Má pomerne široké použitie ako hnojivo, v chemikáliách a iné.

Technogénna distribúcia draslíka do životného prostredia prakticky nemá význam v dôsledku jeho geogénneho a biogénneho charakteru.

Priemerný obsah draslíka v riečnych sedimentoch Slovenska je $1,54 \pm 0,40$ %. Jeho rozdelenie je pomerne úzko spojené s hliníkom a rubídiom, pričom koncentrácia K je nižšia ako v zemskej kôre.

Distribúcia draslíka dobre korešponduje s hodnotami jeho obsahu v jednotlivých horninových typoch znosových oblastí.

Najvyšší obsah je viazaný na zdrojové povodia tvorené kryštalinikom jadrových pohorí a paleozoickými metamorfovanými horninami. V uvedených regiónoch sa koncentrácia K v riečnych sedimentoch pohybuje v intervale 1,80-2,73 %.

Koncentrácia okolo 1,3 % je charakteristická pre oblasti tvorené bazickejšími neovulkanickými horninami najmä v Slanských vrchoch a Vihorlate.

Znosové oblasti paleogénnych sedimentov najmä vo vonkajšom flyšovom pásme sa vyznačujú premenlivým obsahom draslíka v širokom intervale (1-2,2 %) a závisia od podielu ílovcov a pieskovcov a obsahu karbonátov v týchto horninách.

Územia deficitné na draslík (menej ako 1 %) sú tvorené mezozoickými karbonátmi.

Distribúcia draslíka v riečnych sedimentoch najmä nížinných oblastí s intenzívnymi poľnohospodárskymi aktivitami odráža zrejme aj jeho podiel dodávaný v podobe hnojív najmä charakteru NPK.

Potassium (K)

(atomic weight 39.102; atomic number 19)

Potassium ranks among the major rock-forming elements of the earth's crust. It occurs in nature in the oxidation state +I. In minerals it can be substituted for by Rb, Cs, Ba, Pb and Tl thanks to their similar geochemical properties.

The element progressively concentrates in the course of magmatic differentiation, its contents being higher in acid igneous rocks than in basic ones. It concentrates in hydrothermal solutions and during metasomatic processes as well.

In metamorphic processes, potassium is fairly stable. It is mobilized as late as during retrograde metamorphism (granulite-amphibolite facies).

In sedimentary rocks, potassium is fixed in authigenic illite or on the surface of clay minerals.

Major potassium minerals include K-feldspars, muscovite, biotite and evaporites such as polyhalite, sylvine, etc.

Potassic feldspars are weathering-resistant. Potassium's mobility in solution is high over wide pH and E_h intervals. Its mobility is strongly controlled by adsorption on clay minerals.

Potassium is industrially obtained from potassic salts. It has fairly abundant uses as a fertilizer, in chemicals, etc.

The technogenic distribution of potassium in the environment is virtually insignificant owing to its geogenic and biogenic character.

Slovakia's stream sediments contain an average of 1.54 ± 0.40 % K. Potassium distribution is rather closely associated with aluminium and rubidium, its concentration in stream sediments being lower than that in the earth's crust.

The distribution of potassium well corresponds to its contents in respective rock types in the source areas.

The highest contents are found in source drainage basins underlain by the crystalline units of the core mountains and by Paleozoic metamorphosed rocks. In these regions, K concentrations in stream sediments range from 1.80 to 2.73 %.

Values around 1.3 % K are typical of areas dominated by basic Neogene volcanics mainly in the Slánske vrchy and Vihorlat Mts.

Source areas of Paleogene sediments, notably in the Outer Flysch belt are characterized by variable potassium contents between 1 and 2.2 % governed by the proportion of claystones and sandstones and by the content of carbonates in these rocks.

Potassium-deficient areas with K contents below 1 % are underlain by Mesozoic carbonates.

The distribution of potassium in stream sediments, particularly in intensively farmed lowlands, presumably reflects also potassium added in the form of fertilizers, mainly NPK ones.

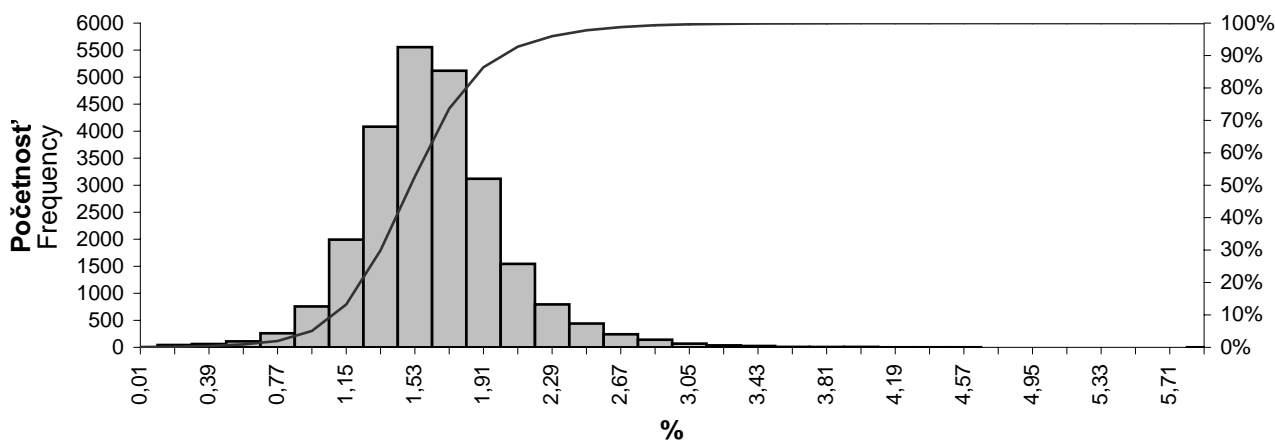
K

DRASLÍK POTASSIUM %

Statistické parametre Statistics Parametres	
Aritmet. priemer Arithmetic mean	1,54
Štandardná odchýlka Standard Deviation	0,40
Geometr. priemer Geometr. Mean	1,48
Medián Median	1,51
Minimum Minimum	0,01
Maximum Maximum	5,80
25. percentil	1,30
75. percentil	1,74
99. percentil	2,73
Hladina významnosti (95 %) Confidence Level (95 %)	0,01

Detekčný limit 0,01
Detection limit

**Počet vzoriek pod
detekčným limitom** 0
Number of samples below
detection limit



Triedy Classes	Početnosť Frequency	Kumulatívne % Cumulative %	Triedy Classes	Početnosť Frequency	Kumulatívne % Cumulative %
0,01	4	0,02	3,05	68	99,62
0,20	43	0,19	3,24	36	99,77
0,39	62	0,45	3,43	25	99,87
0,58	111	0,90	3,62	8	99,91
0,77	260	1,96	3,81	7	99,93
0,96	757	5,06	4,00	9	99,97
1,15	1994	13,22	4,19	2	99,98
1,34	4084	29,94	4,38	2	99,99
1,53	5555	52,68	4,57	2	100,00
1,72	5118	73,62	4,76	0	100,00
1,91	3120	86,39	4,95	0	100,00
2,10	1545	92,72	5,14	0	100,00
2,29	795	95,97	5,33	0	100,00
2,48	441	97,78	5,52	0	100,00
2,67	242	98,77	5,71	0	100,00
2,86	141	99,35	>5,71	1	100,00

K

Draslík
Potassium

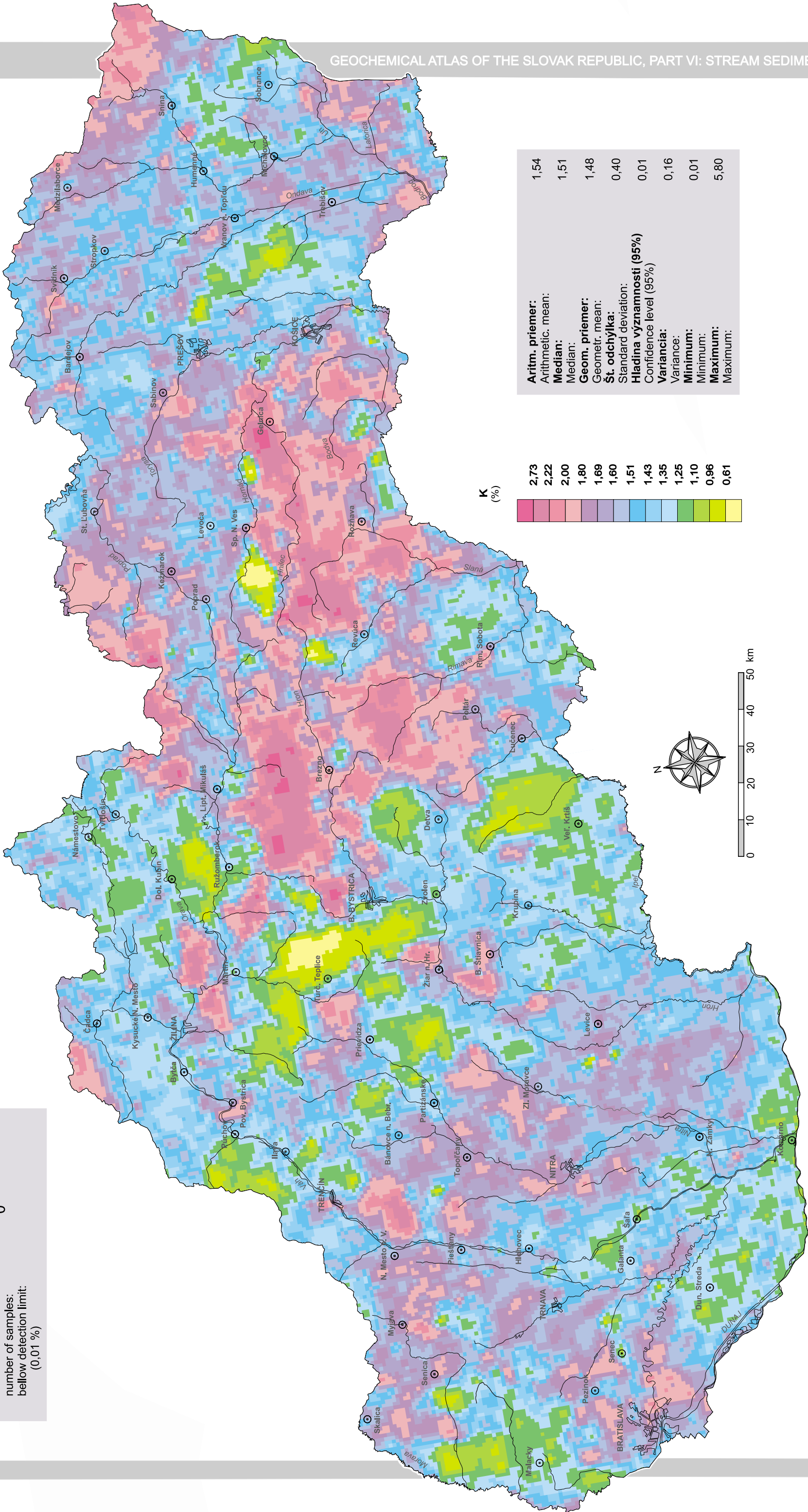
počet vzoriek:
number of samples:

24 432

počet vzoriek:
pod detekčným limitom:
(0,01 %)

0

number of samples:
below detection limit:
(0,01 %)



K

Lítium (Li)

(atómová hmotnosť 6,940; atómové číslo 3)

Lítium je alkalický kov, ktorý sa v prírodných podmienkach vyskytuje v oxidačnom stupni +1. Má malý iónový polomer, a preto sa líši od ostatných alkalických kovov v geochemických procesoch.

V priebehu magmatických procesov lítium nahrádza Mg^{2+} a Fe^{2+} v pyroxéne, turmalíne a amfibole, podobne horčík a hliník v sludách ako lepidolit a chlorit.

Remobilizácia lítia počas procesov regionálnej metamorfózy je veľmi limitovaná a prakticky neexistuje závislosť medzi koncentráciou Li a stupňom metamorfózy.

V sedimentárnych horninách je lítium primárne viazané na ťlové minerály. Prakticky nie je známe obohatenie organickej hmoty o Li.

Najvýznamnejší rudný minerál lítia je klinopyroxén a spodumen. Minerály, ktoré obsahujú lítium, zvetrávajú pomerne ľahko. Na druhej strane je však Li z roztoku rýchlo odstránené vplyvom sorpcie najmä na koloidy ťlových minerálov a hydratovaných Fe-Mn oxidov, ktoré sú v riečnych sedimentoch jeho hlavnými nositeľmi popri sludách a turmalíne.

Lítium a jeho zlúčeniny sa používajú v medicíne, sklárskom, keramickom a hutníckom priemysle, pri výrobe batérií, plastov a detergentov. Z hľadiska širokého uplatnenia môže byť jeho sekundárna distribúcia do životného prostredia pomerne veľká.

Priemerná hodnota koncentrácie lítia v riečnych sedimentoch Slovenska je $30,8 \pm 11,3$ mg.kg⁻¹. Distribúcia lítia prevažne dobre korešponduje s priemernými hodnotami Li v jednotlivých horninových typoch, ktoré reprezentujú zdrojové oblasti.

Kontinuálnu zónu najvyššieho obsahu Li predstavuje flyšové pásmo, kde sa jeho koncentrácia pohybuje v intervale 31-64 mg.kg⁻¹. Rozdiely sú spôsobené najmä zastúpením ťlovcov, pieskocov a vo veľkej miere je koncentrácia závislá od vápnitosti uvedených litotypov. V horninovom prostredí kryštalinika kolíšu hodnoty koncentrácie Li okolo priemeru a do veľkej miery ovplyvňujú obsah Li v častiach ich mezozoického obalu.

Najvyšší obsah Li je aj v oblasti Spišsko-gemerského rudohoria, kde sú zdrojové horniny, najmä paleozoické metamorfity.

Riečne sedimenty v oblasti neovulkanických hornín majú najvyšší obsah lítia, ktorý sa pohybuje v intervale 10-22 mg.kg⁻¹.

Možno predpokladať, že väčšie antropogénne anomálie Li sa nachádzajú v oblasti Podunajskej a Východoslovenskej nížiny v dolnom toku riek Váh a Latorica.

Lithium (Li)

(atomic weight 6.940; atomic number 3)

Lithium is an alkali metal naturally occurring in the oxidation state +1. The element has a small ionic radius and therefore its behaviour in geochemical processes is different from those of the other alkali metals.

During magmatic processes, lithium substitutes for Mg^{2+} and Fe^{2+} in pyroxene, tourmaline and amphibole as well as for magnesium and aluminium in micas, such as lepidolite and chlorite.

Lithium's remobilization during regional metamorphic processes is very limited and there is virtually no relationship between Li concentration and metamorphic grade.

In sedimentary rocks, lithium is primarily associated with clay minerals. Virtually no lithium enrichment is known in organic matter.

The most important ore minerals of lithium are clinopyroxene and spodumene. Lithium-bearing minerals weather rather readily. On the other hand, lithium is quickly removed from solution by adsorption chiefly on colloidal particles of clay minerals and hydrous Fe-Mn oxides which, together with micas and tourmaline, are lithium's principal carriers in stream sediments.

Lithium and its compounds are used in glass, pottery, battery, plastics and detergent production, medicine and smelting. As the element is widely used, its secondary dispersion in the environment may be relatively significant.

Slovakia's stream sediments contain an average of 30.8 ± 11.3 mg.kg⁻¹ Li. Lithium distribution mostly well corresponds with the average Li values in respective rock types representing their source areas.

The Flysch Belt forms a continuous zone of the highest Li contents ranging from 31 to 64 mg.kg⁻¹. The differences are largely due to the proportion of claystones and sandstones as well as their carbonate content.

In the crystalline units, Li concentrations vary around the average and considerably affect also the Li contents in areas underlain by their Mesozoic mantle. The highest Li levels are also found in the Spišsko-gemerské rudohorie where they are caused primarily by Paleozoic metamorphosed rocks.

Stream sediments in the area dominated by neovolcanic rocks display Li highs between 10 and 22 mg.kg⁻¹.

Major, presumably man-made, Li anomalies lie in the lower tracts of the Váh River in the Danube Basin and the Latorica River in the East Slovakian Basin.

Li

LÍTIUM
LITHIUM
mg.kg⁻¹

Štatistické parametre

Statistics Parametres

Aritmet. priemer 30,76

Arithmetic mean

Štandardná odchýlka 11,29

Standard Deviation

Geometr. priemer 28,94

Geometr. Mean

Medián 29,00

Median

Minimum 0,50

Minimum

Maximum 470,00

Maximum

25. percentil 24,00

75. percentil 36,00

99. percentil 64,00

Hladina významnosti (95 %) 0,14

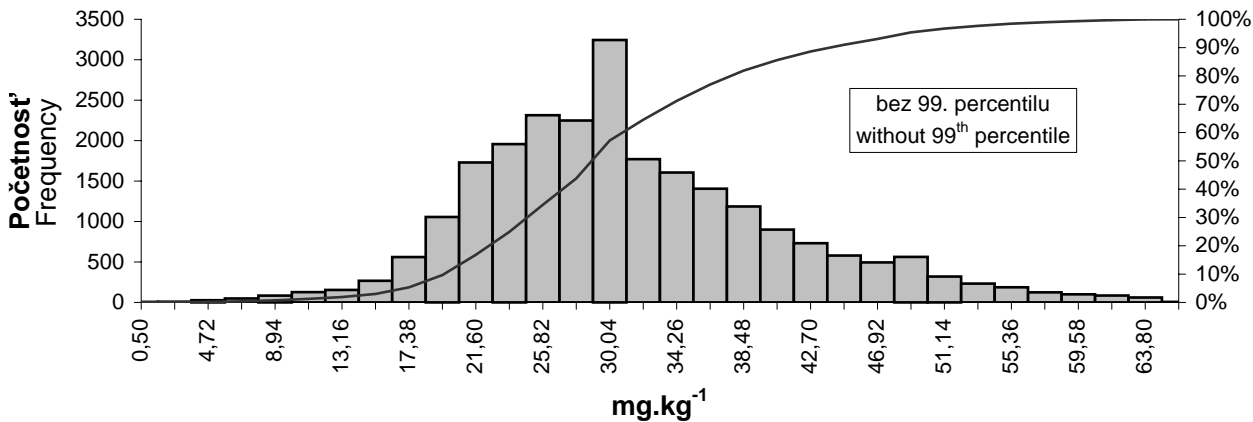
Confidence Level (95 %)

Detekčný limit 1,00

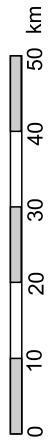
Detection limit

**Počet vzoriek pod
detekčným limitom** 7

Number of samples below
detection limit



Triedy	Početnosť	Kumulatívne %	Triedy	Početnosť	Kumulatívne %
Classes	Frequency	Cumulative %	Classes	Frequency	Cumulative %
0,50	7	0,02	34,26	1606	71,15
2,61	8	0,06	36,37	1406	76,97
4,72	27	0,17	38,48	1186	81,87
6,83	49	0,38	40,59	900	85,59
8,94	84	0,72	42,70	732	88,62
11,05	127	1,25	44,81	579	91,01
13,16	154	1,88	46,92	494	93,05
15,27	267	2,99	49,03	563	95,38
17,38	561	5,31	51,14	320	96,70
19,49	1056	9,67	53,25	233	97,67
21,60	1730	16,83	55,36	187	98,44
23,71	1957	24,92	57,47	124	98,95
25,82	2314	34,48	59,58	100	99,37
27,93	2249	43,78	61,69	85	99,72
30,04	3244	57,19	63,80	61	99,97
32,15	1771	64,52	>63,80	7	100,00



Horčík (Mg)

(atómová hmotnosť 24,312; atómové číslo 12)

Horčík patrí medzi základné litofilné prvky. Podobne ako ostatné kovy alkalických zemín (Be, Ca, Ba a Sr) sa v prírodných podmienkach vyskytuje v oxidačnom stupni +2. Geochemické vlastnosti má podobné ako Fe, Ni, Co, Sc, Zn a Li, ktoré môže v kryštalických mriežkach nahrádzať.

V priebehu magmatických procesov sa Mg koncentruje v skoršom štádiu diferenciácie a je jednou zo základných zložiek pri tvorbe horninotvorných minerálov ako olivín, pyroxén, amfiboly a sludy.

Distribúcia horčíka počas metamorfných procesov ostáva prakticky nezmenená, s výnimkou jeho mobilizácie v priebehu tvorby fácie zelených bridlíc a kontaktnej metamorfozy (tvorba dolomitov, Mg kalcitov, magnezitu a pod.).

V sedimentárnych horninách sa horčík vyskytuje najmä v podobe dolomitu, chloritu a glaukonitu.

Hlavné minerály horčíka sú olivín, pyroxény, flogopit, chlorit, kordierit, magnezit, dolomit a pod.

Minerály horčíka zvetrávajú pomerne ľahko. Rozpustený Mg sa z roztoku odstraňuje vo forme karbonátov a sorpciou na fľových mineráloch a tiež priamou inkorporáciou do aktívnej organickej hmoty.

Využívanie horčíka ako ľahkého kovu je v porovnaní s ostatnými aplikáciami zanedbateľné. Používa sa najmä ako ohňovzdorný materiál (magnezit) a tvorí súčasť cementov.

Do životného prostredia antropogénne vstupuje vo forme hnojív a rozličných druhov odpadu. Jeho prírodná distribúcia je tým pomerne silno ovplyvnená.

Priemerný obsah horčíka v riečnych sedimentoch Slovenska je $1,13 \pm 1,03$ %. Je to hodnota nižšia ako jeho priemerný obsah v zemskej kôre.

Distribúcia horčíka v riečnych sedimentoch je v pomerne úzkej korelácii s jeho obsahom v zdrojových horninách a je ovplyvnená aj inými faktormi, najmä v nížinných oblastiach. Je podobná distribúcií vápnika.

Anomálie s obsahom Mg v rozsahu 1,37-5,75 % sú dosť jednoznačne viazané na znosové oblasti mezozoických karbonátov s prevahou dolomitov.

Pomerne vysoký obsah MgO (1,4-6,4 %) je v metamorfovaných paleozoických horninách, navyše, v oblasti Spišsko-gemerského rudohoria je zvýšený o početné ložiská magnezitovo-mastencových rúd a výskytov, ktoré v súvislosti s ich úpravou zapríčiňujú kontrastné geogénno-antropogénne anomálie Mg v rozsahu 1-5,75 %.

Vďaka alkalickejšiemu charakteru východoslovenských neovulkanitov (Vihorlat a Slánske vrchy) sa v týchto znosových oblastiach Mg výrazne prejavuje v koncentrácii 1-1,15 %.

Intenzívna anomália s vysokým obsahom horčíka v oblasti Podunajskej nížiny je spôsobená zrejme špecifickými podmienkami, najmä pH povrchových tokov, ktoré má prevažne hodnotu nad 8, a vznikajú tu sekundárne karbonátové minerálne fázy. Predpokladá sa, že určitý podiel Mg v tejto oblasti pochádza z aplikácie hnojív. V uvedenom regióne sa v podzemných vodách zistil najvyšší obsah Mg (70-80 mg.l⁻¹), čo dokrešluje špecifické podmienky a geogénno-antropogénny pôvod horčíka.

Magnesium (Mg)

(atomic weight 24.312; atomic number 12)

Magnesium is one of major lithophile elements and, like the other alkali-earth metals (Be, Ca, Ba and Sr), is found in nature in the oxidation state +2. Its geochemical properties are similar to those of Fe, Ni, Co, Sc, Zn and Li all of which it can replace in crystal lattices.

During magmatic processes, Mg concentrates in the early stage of differentiation and is one major constituents in the formation of the rock-forming minerals olivine, pyroxene, amphiboles and micas.

The distribution of magnesium remains virtually unchanged throughout metamorphic processes except for its mobilization in greenschist-facies and contact metamorphism which give rise to dolomites, Mg-calcites, magnesite, etc.

In sedimentary rocks, magnesium is associated mainly with dolomite, chlorite and glauconite.

The major minerals of magnesium include olivine, pyroxenes, phlogopite, chlorite, cordierite, magnesite, dolomite, etc.

Magnesium minerals weather fairly readily. Dissolved magnesium is removed from solution in the form of carbonates and by adsorption on clay minerals or by direct incorporation into active organic matter.

Magnesium is used as a light metal, but in quantities insignificant compared to the other applications, such as a refractory (magnesite) or a constituent of cement.

Man-made magnesium contaminates the environment in the form of fertilizers and wastes of various kinds which strongly disturb its natural distribution.

The average magnesium content in Slovakia's stream sediments amounts to 1.13 ± 1.03 mg.kg⁻¹, i.e. less than the average crustal abundance of this element.

The distribution magnesium in stream sediments fairly well correlates with that in source rocks, but reflects also other factors, notably in lowlands. It resembles the distribution of calcium.

Anomalies ranging from 1.37 to 5.75 % Mg are fairly clearly associated with the source areas of Mesozoic carbonates dominated by dolomites.

Rather high levels between 1.4 and 6.4 MgO occur in metamorphosed Paleozoic rocks. Even higher values in the Spišsko-gemerské rudohorie are found in the vicinity of numerous magnesite-talc deposits and occurrences where mining and mineral-processing are responsible for distinct Mg anomalies between 1 and 5.75 %.

Owing to their fairly alkaline character, Eastern Slovakian Neovolcanics (Vihorlat and Slánske vrchy Mts.) display marked concentrations between 1 and 1.15 % Mg.

A magnesium high in the Danube Lowland is probably due to specific local conditions, mainly the pH of surface streams which mostly exceeds 8 and gives rise to secondary carbonate mineral phases. Fertilizer application may also be partly responsible for this anomaly. Ground waters in this region have the highest Mg contents (70 - 80 mg.kg⁻¹) which attest to the specific local conditions and geogenic-man-made origin of magnesium.

Mg

HORČÍK
MAGNESIUM
%

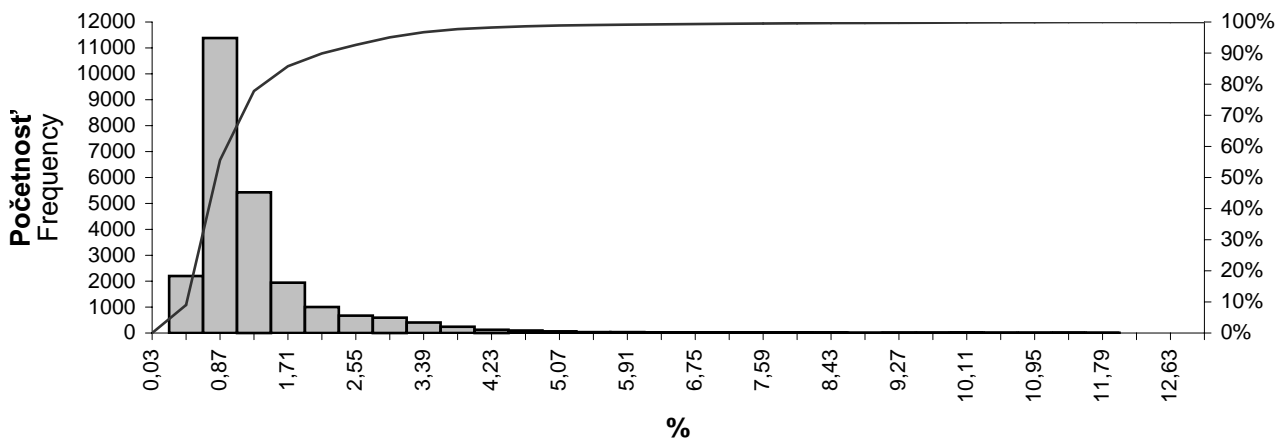
Statistické parametre

Statistics Parametres

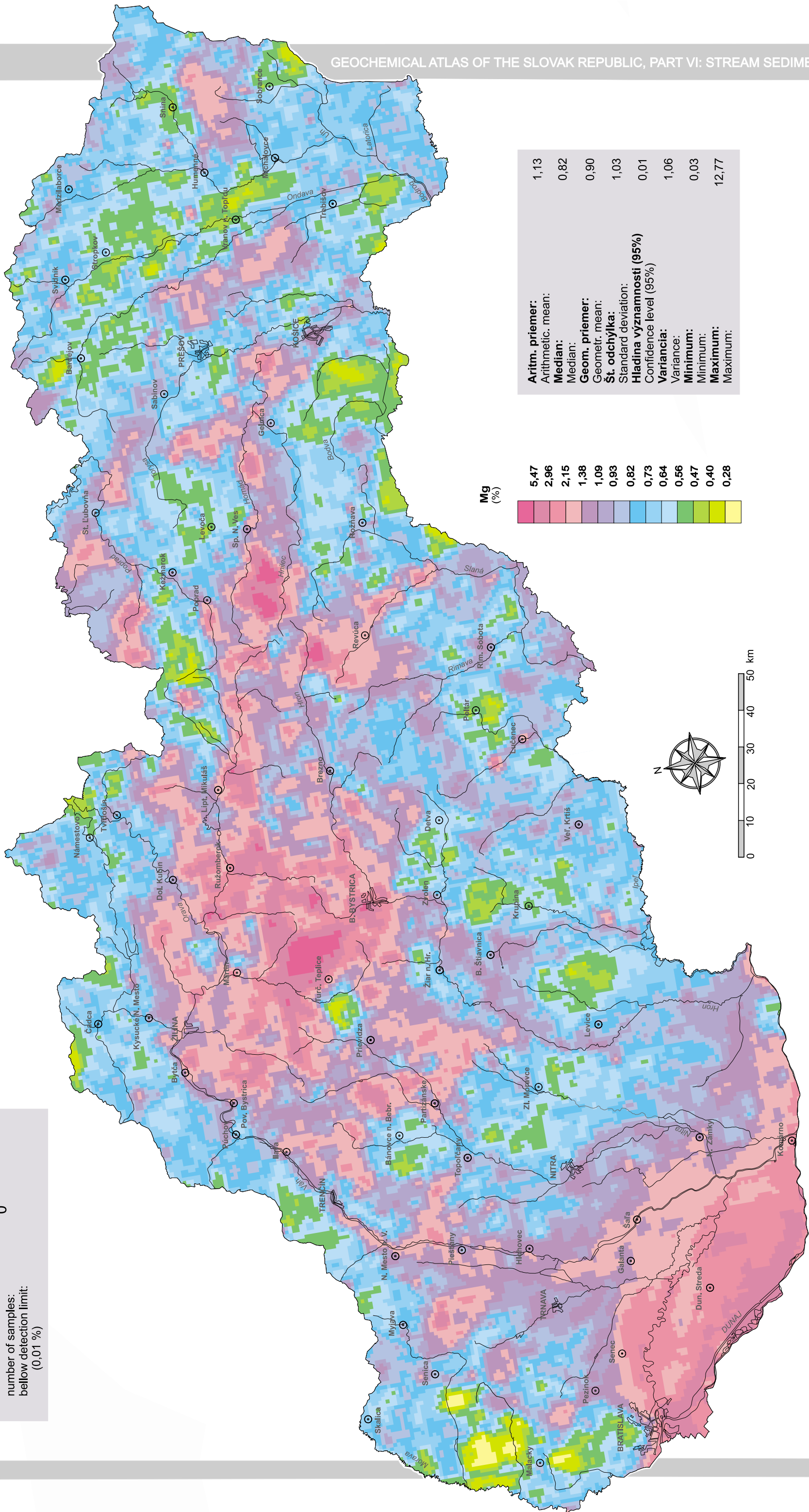
Aritmet. priemer	1,13
Arithmetic mean	
Štandardná odchýlka	1,03
Standard Deviation	
Geometr. priemer	0,90
Geometr. Mean	
Medián	0,82
Median	
Minimum	0,03
Minimum	
Maximum	12,77
Maximum	
25. percentil	0,61
75. percentil	1,20
99. percentil	5,47
Hladina významnosti (95 %)	0,01
Confidence Level (95 %)	

Detekčný limit 0,01
Detection limit

Počet vzoriek pod detekčným limitom 0
Number of samples below detection limit



Triedy	Početnosť'	Kumulatívne %	Triedy	Početnosť'	Kumulatívne %
Classes	Frequency	Cumulative %	Classes	Frequency	Cumulative %
0,03	1	0,00	6,75	27	99,35
0,45	2200	9,01	7,17	22	99,44
0,87	11382	55,59	7,59	21	99,52
1,29	5429	77,82	8,01	18	99,60
1,71	1944	85,77	8,43	15	99,66
2,13	1003	89,88	8,85	7	99,69
2,55	672	92,63	9,27	13	99,74
2,97	593	95,06	9,69	11	99,79
3,39	406	96,72	10,11	16	99,85
3,81	242	97,71	10,53	10	99,90
4,23	125	98,22	10,95	8	99,93
4,65	95	98,61	11,37	11	99,97
5,07	64	98,87	11,79	6	100,00
5,49	36	99,02	12,21	0	100,00
5,91	35	99,16	12,63	0	100,00
6,33	19	99,24	>12,63	1	100,00



Mangán (Mn)

(atómová hmotnosť 54,94; atómové číslo 25)

Mangán je kovový litofilný stopový prvok, ktorý sa v prírodných podmienkach vyskytuje v oxidačnom stupni +3, +5, +6, +7, ale najmä +2 a +4.

Počas magmatických procesov sa mangán vyskytuje najmä v dvojmocnej forme. V priebehu skoršieho štádia diferenciácie magmy sa Mn akumuluje v etape kryštalizácie mafických hornín. Je zastúpený v mafických a femických mineráloch, v ktorých nahrádza železo, horčík a vápnik.

V priebehu progresívnej regionálnej a kontaktnej metamorfózy je mangán imobilný. Jeho remobilizácia sa realizuje počas tvorby granulitovo-amfibolitových fácii a v procesoch hydrotermálnej aktivity a regionálnej metamorfózy.

V sedimentárnych horninách je obsah mangánu kontrolovaný zdrojovými horninami a oxidačno-redukčným potenciálom (tvorba konkrécií a povlakov Mn⁴⁺ oxidov, silikátov a karbonátov).

Hlavnými minerálmi mangánu sú pyroluzit, psilomelán, manganit, rodochrozit a rodonit. Mafické silikáty zvetrávajú pomerne rýchlo a mangán je v redukčnom prostredí dobre mobilný. V oxidačných podmienkach sa tvoria hydratované oxidy Mn⁴⁺, ktoré majú veľkú sorpčnú kapacitu.

Mangán sa používa najmä v hutníckom a chemickom priemysle. Jeho antropogénna distribúcia do životného prostredia ma vedľajší význam.

Priemerný obsah mangánu v riečnych sedimentoch Slovenska je 990,10 ± 1 091,00 mg.kg⁻¹, čo reprezentuje hodnotu vyššiu ako v kontinentálnej zemskej kôre.

Distribúcia mangánu v riečnych sedimentoch odráža nasledujúce skutočnosti: Najvyšší obsah MnO v zdrojových horninách, okolo 1 %, sa nachádza v intermediárnych až bazických metavulkanitoch, andezitoch, porfýroch a ílovcoch. Ďalším zdrojom Mn sú početné hematitové a mangánové ložiská a výskyty, v ktorých je Mn vedľajším prvkom. Dôležitým faktom je aj to, že zdrojové horniny s vysokým obsahom mangánu pomerne dobre zvetrávajú a Mn sa uvoľňuje do prostredia.

Najvyššia koncentrácia mangánu (1 240-4 396 mg.kg⁻¹ a viac) je viazaná najmä na znosové oblasti neovulkanitov, paleogénne sedimenty s prevládajúcim zastúpením ílovcov a podobne aj neogénne sedimenty. Anomálie v podobnom koncentračnom rozsahu sú charakteristické aj pre znosové oblasti metamorfovaných paleozoických hornín najmä v Spišsko-gemerskom rudohorí, umocnené ložiskami a výskytmi s vysokým obsahom mangánu.

Podpriemernými hodnotami Mn sa vyznačujú znosové oblasti tvorené mezozoickými karbonátmi a územie Podunajskej a Záhorskej nížiny, kde však, naopak, vďaka redukčným podmienkam sú vysoké anomálie Mn v podzemných vodách.

Manganese (Mn)

(atomic weight 54.94; atomic number 25)

Manganese is a metallic, lithophile trace element naturally occurring in the oxidation states +3, +5, +6, +7, but mainly +2 and +4.

During magmatic processes, manganese is mostly divalent. In the early stage of magmatic differentiation, Mn accumulates through the crystallization of basic rocks. The element is present in mafic and femic minerals where it substitutes for iron, magnesium and calcium.

Manganese is immobile during progressive regional and contact metamorphism. It becomes mobile during the formation of granulite-amphibolite facies and in hydrothermal processes and regional metamorphism.

Manganese content in sedimentary rocks is governed by their parent rocks and redox potential (formation of concretions and coatings of Mn⁴⁺ oxides, silicates and carbonates).

The main manganese minerals are pyrolusite, psilomelane, manganite, rhodochrosite and rhodonite.

Basic silicates break down readily during weathering and manganese is highly mobile in a reducing environment. An oxidizing environment, however, gives rise to hydrous Mn⁴⁺ oxides with a great adsorption capacity.

Manganese is used primarily in the smelting and chemical industries. Its man-made dispersal into the environment is of minor importance.

Stream sediments in Slovakia average 990.10 ± 1,091.00 mg.kg⁻¹ Mn, more than the average Mn abundance in the continental earth's crust.

The distribution of manganese in stream sediments reflects the following facts. The highest MnO levels in source rocks (around 1 %) are found in intermediate and basic metavolcanics, andesites, porphyries and claystones. Further sources of Mn include a multitude of manganese deposits and occurrences as well as hematite ones where Mn is a minor element. Another significant factor is that manganese-rich source rocks readily break down during weathering and release Mn into the environment.

The highest manganese concentrations (1,240 - 4,396 mg.kg⁻¹) are associated largely with source areas underlain by Neovolcanics as well as Paleogene and Neogene claystone-dominated sediments. Anomalies with similar contents are typically associated also with source areas made up of Mesozoic metamorphosed rocks, notably in the Spišsko-gemerské rudohorie where the contents are further increased by manganese-containing deposits and occurrences.

Below-average Mn values are characteristic of source areas underlain by Mesozoic carbonates and the Danube and Záhorie lowlands. Nevertheless, thanks to their reducing condions these lowlands display highly anomalous Mn levels in ground waters.

Mn

MANGÁN
MANGANESE
mg.kg⁻¹

Štatistické parametre

Statistics Parametres

Aritmet. priemer 990,10

Arithmetic mean

Štandardná odchýlka 1091,00

Standard Deviation

Geometr. priemer 803,28

Geometr. Mean

Medián 770,00

Median

Minimum 10,00

Minimum

Maximum 45000,00

Maximum

25. percentil 550,00

75. percentil 1120,00

99. percentil 4396,90

Hladina významnosti (95 %) 13,68

Confidence Level (95 %)

Detekčný limit 10,00

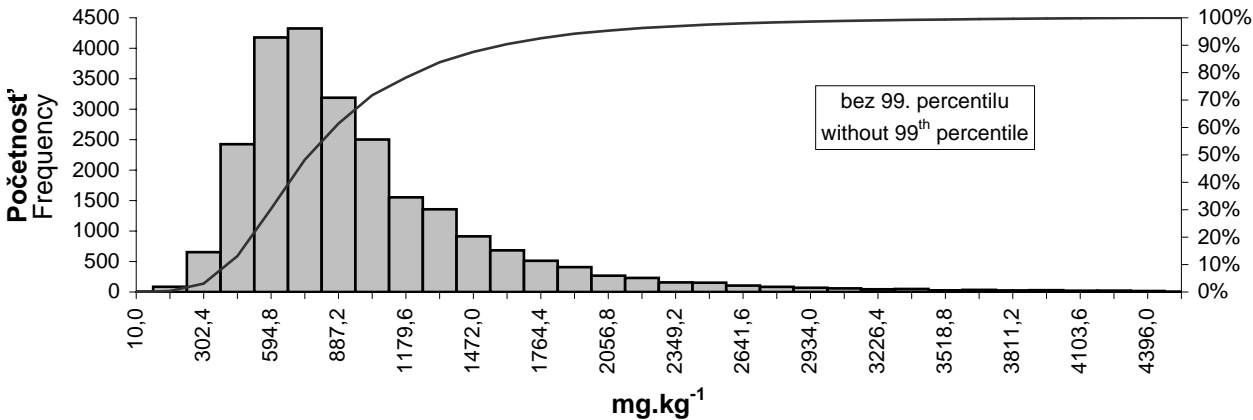
Detection limit

Počet vzoriek pod

detekčným limitom

0

Number of samples below
detection limit



Triedy	Početnosť	Kumulatívne %	Triedy	Početnosť	Kumulatívne %
Classes	Frequency	Cumulative %	Classes	Frequency	Cumulative %
10,0	1	0,00	2349,2	157	96,92
156,2	85	0,36	2495,4	152	97,55
302,4	654	3,06	2641,6	106	97,99
448,6	2426	13,09	2787,8	84	98,34
594,8	4178	30,36	2934,0	70	98,63
741,0	4325	48,24	3080,2	59	98,87
887,2	3188	61,42	3226,4	45	99,06
1033,4	2503	71,77	3372,6	50	99,26
1179,6	1553	78,19	3518,8	27	99,38
1325,8	1357	83,80	3665,0	35	99,52
1472,0	913	87,58	3811,2	26	99,63
1618,2	684	90,40	3957,4	30	99,75
1764,4	513	92,52	4103,6	21	99,84
1910,6	408	94,21	4249,8	22	99,93
2056,8	268	95,32	4396,0	16	100,00
2203,0	231	96,27	>4396,0	1	100,00%

Mn

Mangán

Manganese

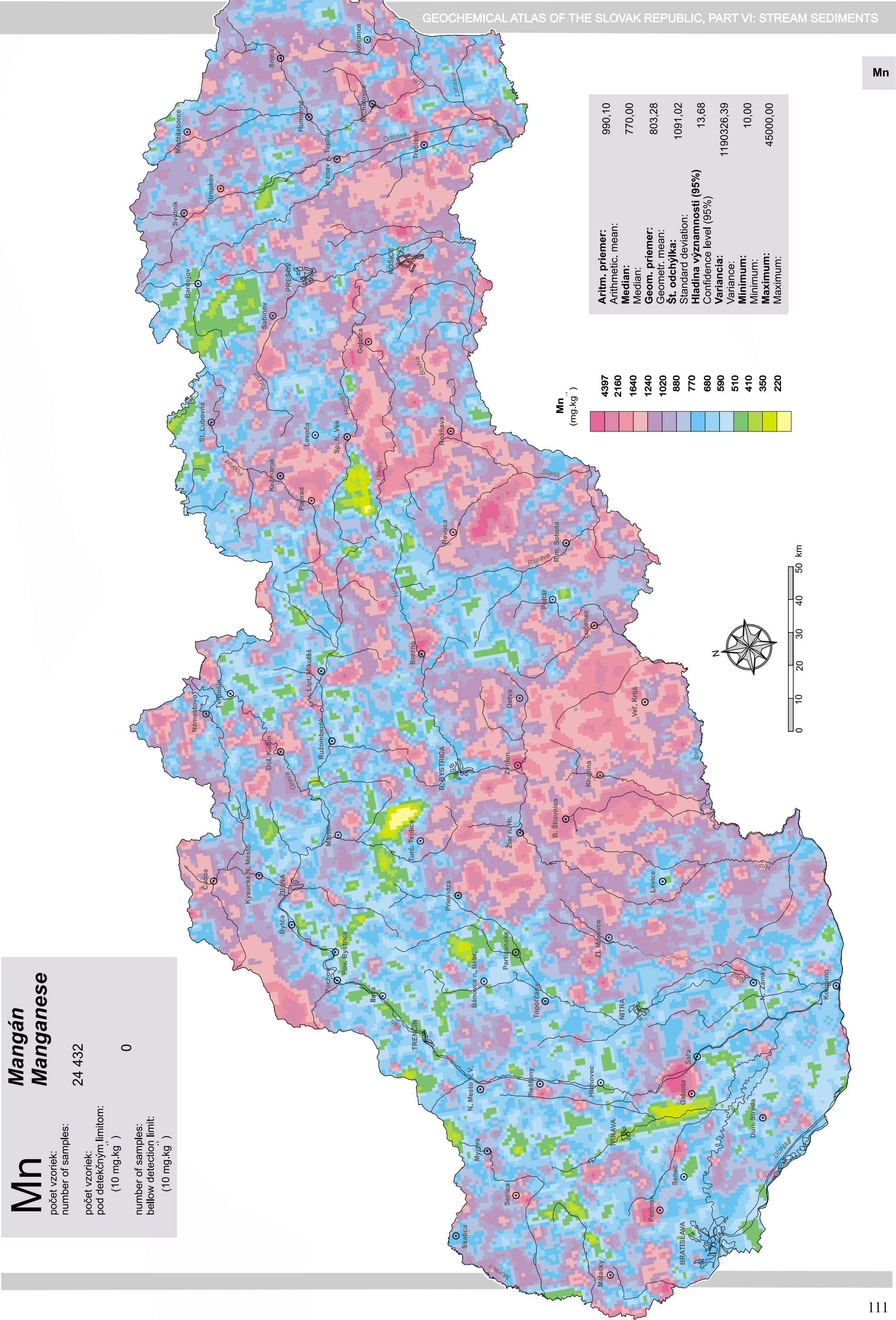
počet vzoriek:
number of samples:

24 432

počet vzoriek:
pod detekčným limitom:
(10 mg.kg)

0

number of samples:
below detection limit:
(10 mg.kg)



Molybdén (Mo)

(atómová hmotnosť 95,95; atómové číslo 42)

Molybdén je kovový prvok so siderofilnými a chalkofilnými vlastnosťami. V prírodných podmienkach sa vyskytuje v oxidačnom stupni +2, +3, +5, a najmä +4 a +6.

Počas procesov frakcionácie magmy je molybdén inkompatibilný a čiastočne vstupuje do mriežky horninotvorných silikátov. Limitovane môže nahrádzať Ti^{4+} a Fe^{3+} v akcesorických minerálnych fázach. Geochemicky má podobné vlastnosti ako W a Re.

Všeobecne sa Mo akumuluje v diskretných minerálnych asociáciách vzniknutých v priebehu metamorfózy.

V sedimentoch sa správa podobne ako meď a viaže sa na organickú hmotu a čierne bridlice.

Najvýznamnejšie minerály molybdénu sú molybdenit, powellit, wulfenit a skelit.

Pri procesoch zvetrávania tvorí Mo rozpustné komplexy najmä pri vysokých hodnotách E_h a pH. Jeho mobilita je však veľmi ovplyvnená sorpciou na ílové minerály a špeciálne sorpciou na organickú hmotu prítomnú v sedimentoch. Pri procesoch zvetrávania môže tvoriť molybdenany ako powellit a wulfenit.

Používa sa najmä v hutníckom priemysle, ale má aj mnohé iné aplikácie. Potenciálnym antropogénnym zdrojom molybdénu môžu byť huty, odpadové vody, mazacie oleje a pod. Distribúcia molybdénu v riečnych sedimentoch Slovenska je pomerne monotónna. Priemerná hodnota je $0,45 \pm 0,78 \text{ mg.kg}^{-1}$ a variancia $0,61 \text{ mg.kg}^{-1}$.

Zvýšený podiel je možné pripísať geogénno-antropogénnym anomáliám, zdrojom ktorých sú U-Mo-Cu ložiská a výskyty v Novoveskej Hute, Krompachoch, Košických Hámroch a Rochovciach.

Oblasti zvýšenej koncentrácie molybdénu sú v strednej a východnej časti flyšového pásma. Príčinou anomálie môže byť atmosférický spad z poľských hutníckych aglomerácií a Istebného (ferozliatinové závody; v okolí sa zistil dlhodobý zvýšený obsah najmä hliníka a ďalších kovov v snehovej pokrývke počas 22-ročného monitoringu zimných zrážok na území Slovenska), ale aj zvýšený podiel molybdénu v ílovcoch.

Podobne možno predpokladať antropogénny pôvod molybdénu v početných anomáliách menšieho rozsahu v okolí priemyselných centier, z ktorých najvyššie sú sústredené do oblasti Podunajskej a Východoslovenskej nížiny a Košickej kotliny.

Molybdenium (Mo)

(atomic weight 95.95; atomic number 42)

Molybdenium is a metallic element with siderophile and chalcophile properties. It is found in nature in the oxidation states +2, +3, +5, but mainly +4 and +6.

During magmatic-fractionation processes, molybdenium is incompatible and partly enters lattices of rock-forming silicates. To a limited extent it can also replace Ti^{4+} and Fe^{3+} in accessory mineral phases. Its geochemical properties are similar to those of W and Re.

In general, Mo accumulates in discrete mineral assemblages formed during metamorphism.

In sediments it behaves like copper and is bound to organic matter and black shales. Major molybdenium minerals are molybdenite, powellite, wulfenite and skelite.

During weathering, Mo forms soluble complexes, particularly at higher E_h and pH. Its mobility, however, is strongly controlled by adsorption on clay minerals, but mainly on organic matter in sediments. During weathering processes it can form molybdates like powellite and wulfenite.

Used mainly in the smelting industry, molybdenium also has a number of other applications. Potential man-made sources of molybdenium comprise smelting plants, waste waters, lubrication oils, etc.

The distribution of molybdenium in Slovakia's stream sediments is fairly monotonous, the average value being $0.45 \pm 0.78 \text{ mg.kg}^{-1}$ Mo and variance 0.61 mg.kg^{-1} .

Geogenic-man-made anomalies are due to U-Mo-Cu deposits and occurrences at Novoveská Huta, Krompachy, Košické Hámre and Rochovce.

Increased molybdenium concentrations are found also in the central and eastern tract of the Flysch Belt. These could be caused by atmospheric fallout from Poland's smelters and a ferroalloy plant at Istebné as well as by increased molybdenium levels in claystones. In the vicinity of the Istebné plant, 22-year monitoring of winter precipitation has revealed increased values mainly of aluminium, but also of some other metals

Similarly, less extensive molybdenium anomalies near industrial centres are also believed to be of man-made origin. These anomalies reach the highest values in the Danube, East Slovakian and Košice basins.

Mo

MOLYBDÉN
MOLYBDENUM
 mg.kg^{-1}

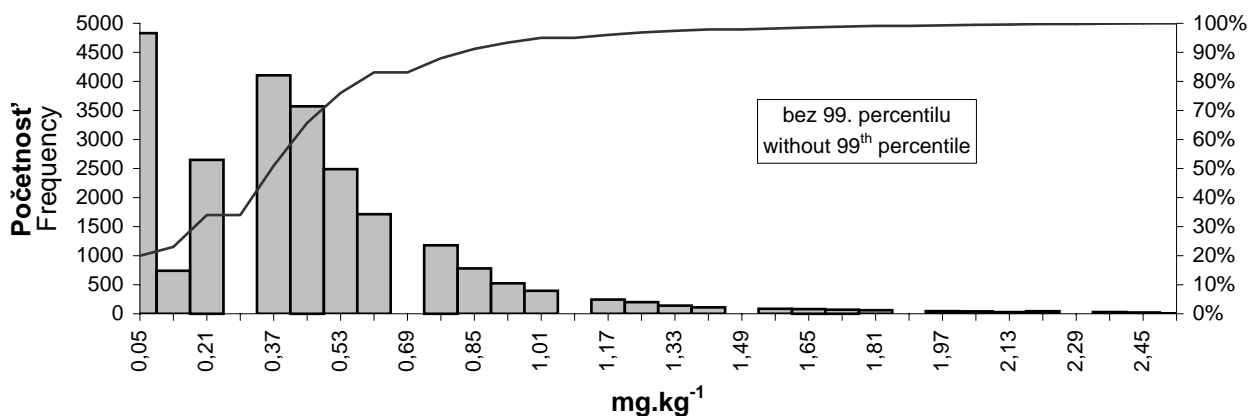
Statistické parametre

Statistics Parametres

Aritmet. priemer	0,45
Arithmetic mean	
Štandardná odchýlka	0,78
Standard Deviation	
Geometr. priemer	0,28
Geometr. Mean	
Median	0,30
Medián	
Minimum	0,05
Minimum	
Maximum	64,30
Maximum	
25. percentil	0,20
75. percentil	0,50
99. percentil	2,50
Hladina významnosti (95 %)	0,01
Confidence Level (95 %)	

Detekčný limit 0,10
Detection limit

Počet vzoriek pod detekčným limitom 4831
Number of samples below detection limit



Triedy	Početnosť	Kumulatívne %	Triedy	Početnosť	Kumulatívne %
Classes	Frequency	Cumulative %	Classes	Frequency	Cumulative %
0,05	4831	0.20	1,33	140	0.97
0,13	740	0.23	1,41	110	0.98
0,21	2650	0.34	1,49	0	0.98
0,29	0	0.34	1,57	86	0.98
0,37	4105	0.51	1,65	81	0.99
0,45	3571	0.66	1,73	70	0.99
0,53	2490	0.76	1,81	61	0.99
0,61	1714	0.83	1,89	0	0.99
0,69	0	0.83	1,97	46	0.99
0,77	1179	0.88	2,05	41	0.99
0,85	781	0.91	2,13	28	1.00
0,93	524	0.93	2,21	44	1.00
1,01	395	0.95	2,29	0	1.00
1,09	0	0.95	2,37	30	1.00
1,17	245	0.96	2,45	22	1.00
1,25	200	0.97	>2,45	4	1.00

Mo

Molybdén

Molybdenum

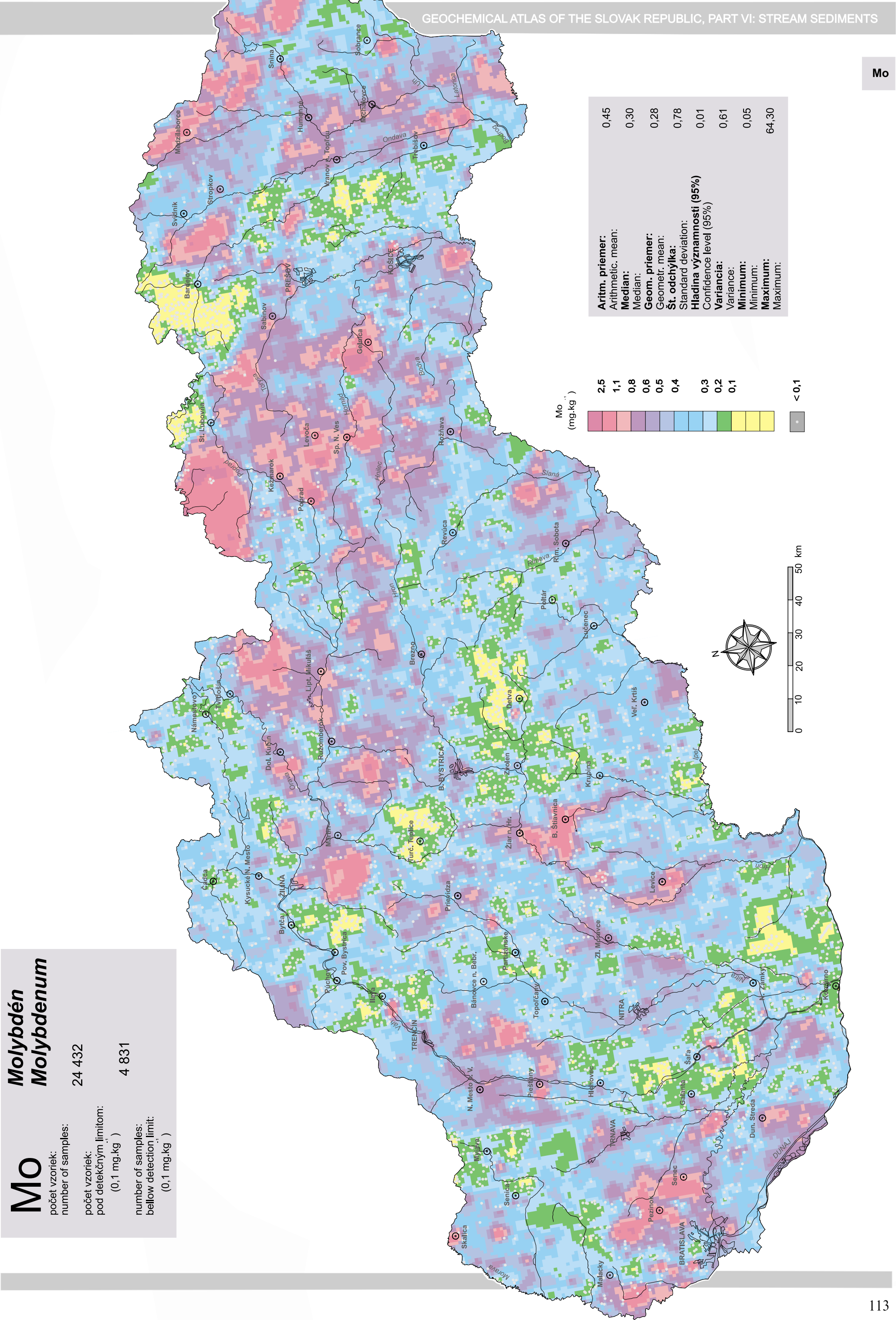
počet vzoriek:
number of samples:

24 432

počet vzoriek:
pod detekčným limitom:
(0,1 mg.kg)

4 831

number of samples:
below detection limit:
(0,1 mg.kg)



Sodík (Na)

(atómová hmotnosť 22,991; atómové číslo 11)

Sodík je alkalický kov a patrí medzi hlavné litofilné prvky. V prírodných podmienkach sa vyskytuje v oxidačnom stupni +1.

V priebehu procesov diferenciácie magmy je sodík koncentrovaný v poslednom štádiu, keď sa vylučujú najkyslejšie plagioklasý a draselné živce. V pegmatitovej fáze sa nahromaďuje Na v celom rade špecifických minerálov, z ktorých najcharakteristickejšie sú alkalické turmalíny a kryolit.

Sekundárne koncentrovanie sodíka sa realizuje pri procesoch hydrotermálnej metasomatózy v dôsledku albitizácie K živcov a bazických plagioklasov.

Hlavné minerály sodíka sú halit, oligoklas, albit, nefelín, alkalické pyroxény a amfiboly.

Počas procesov zvetrávania sú plagioklasý pomerne stabilné. Rozpustený sodík je jeden z najmobilnejších kovov. Migruje v iónovej forme a akumuluje sa v oceáne. Vylučuje sa pri odparovaní morskej vody za vzniku evaporitov, z ktorých najväčší význam má halit, sóda a ďalšie ako mirabilit, glauberit, astrachanit a pod.

Najväčšie použitie má ako stolová a priemyselná soľ, ktorá sa využíva aj na výrobu kovoového sodíka a chrómu.

Sodík z hľadiska antropogénnej distribúcie do životného prostredia vzhľadom na svoje geochemické vlastnosti nemá veľký význam, okrem špecifických prípadov, ako napr. zimný posypový materiál a pod.

Priemerný obsah sodíka v riečnych sedimentoch Slovenska je $0,94 \pm 0,4$ %, čo v porovnaní s jeho obsahom v zemskej kôre je približne trojnásobne nižšia hodnota.

Distribúcia sodíka v riečnych sedimentoch veľmi dobre odráža zastúpenie jednotlivých horninových typov v povodiach s výnimkou paleogénnych sedimentov, v ktorých má jeho koncentrácia pomerne veľkú variabilitu, lokálne od najnižších až po najvyššie hodnoty.

Anomálie s koncentráciou sodíka v rozmedzí 1,15-2,35 % sú pomerne jednoznačne viazané na znosové oblasti kryštalinika tatrika a veporika, ojedinele na neovulkanické horniny najmä v oblasti stredného Slovenska. V uvedených horninových typoch je najvyššie zastúpenie minerálov s vysokým obsahom sodíka (plagioklasý, alkalické pyroxény a amfiboly).

Kontrastné oblasti s najnižším obsahom sodíka v riečnych sedimentoch predstavujú mezozoické karbonátové horniny. V týchto znosových územiach sa koncentrácia Na pohybuje v intervale 0,21-0,54 %. V podobnom rozsahu je Na charakteristický aj pre kvartérne sedimenty Dunaja v oblasti Podunajskej nížiny.

Sodium (Na)

(atomic weight 22.991; atomic number 11)

Sodium is an alkali metal, one of the main lithophile elements. In nature it occurs in the oxidation state +1.

During magmatic-differentiation processes, sodium concentrates in the last stage when the acidest plagioclases and potassium feldspars solidify. In the pegmatite phase, Na accumulates in a wide variety of distinct minerals, the most typical of which are alkaline tourmalines and cryolite.

A secondary build up of sodium takes place during hydrothermal replacement processes as a result of albitization of K-feldspars and basic plagioclases.

Major sodium minerals are halite, orthoclase, albite, nepheline, alkaline pyroxenes and amphiboles.

During weathering, plagioclases are fairly stable. Dissolved sodium ranks among the most mobile elements. It migrates in an ionic form and accumulates in the ocean. Seawater evaporation results in the deposition of sodium-containing evaporites, the most significant of which are halite, soda, and to a lesser extent also mirabilite, glauberite, astrakhanite, etc.

The element's major uses comprise table and industrial salt, the latter being used also in the production of metallic sodium and chromium.

Owing to its geochemical properties, sodium's man-made distribution in the environment is of little importance, except for some specific cases like nonslip grit, etc.

Stream sediments in Slovakia contain an average of 0.94 ± 0.4 % Na, approximately one third of the element's average crustal abundance. .

Sodium distribution in stream sediments very well reflects the percentages of respective rock types in their drainage basins except for Paleogene sediments in which Na concentrations are relatively highly variable, in the local scale ranging from the lowest to the highest values.

Anomalies between 1.15 and 2.35 % Na are rather clearly associated with source areas in the crystalline units of the Tatricum and Veporicum, exceptionally also with Neogene volcanic rocks, mainly in central Slovakia. These rock types contain the highest percentages of sodium-rich minerals, such as plagioclases, alkaline pyroxenes and amphiboles.

Contrasting areas with the lowest sodium values in stream sediments are due to the presence of Mesozoic carbonates. In these source areas, Na concentrations range from 0.21 to 0.54 %. Similar contents are characteristic of Danube River Quaternary sediments in the Danube Lowland.

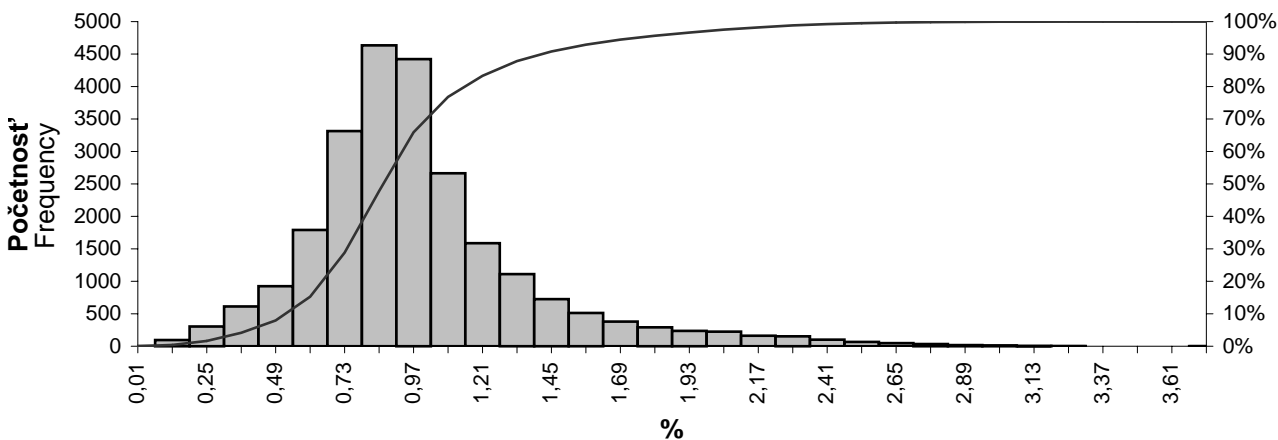
Na

SODÍK
SODIUM
%

Statistické parametre	
Statistics Parametres	
Aritmet. priemer	0,94
Arithmetic mean	
Štandardná odchýlka	0,40
Standard Deviation	
Geometr. priemer	0,86
Geometr. Mean	
Median	0,87
Medián	
Minimum	0,01
Minimum	
Maximum	3,67
Maximum	
25. percentil	0,71
75. percentil	1,07
99. percentil	2,35
Hladina významnosti (95 %)	0,01
Confidence Level (95 %)	

Detekčný limit	0,01
Detection limit	

Počet vzoriek pod detekčným limitom	0
Number of samples below detection limit	



Triedy	Početnosť	Kumulatívne %	Triedy	Početnosť	Kumulatívne %
Classes	Frequency	Cumulative %	Classes	Frequency	Cumulative %
0,01	1	0,00	1,93	236	96,62
0,13	96	0,40	2,05	225	97,54
0,25	304	1,64	2,17	162	98,20
0,37	613	4,15	2,29	153	98,83
0,49	924	7,93	2,41	101	99,24
0,61	1791	15,26	2,53	66	99,51
0,73	3314	28,83	2,65	48	99,71
0,85	4634	47,80	2,77	34	99,85
0,97	4423	65,90	2,89	17	99,92
1,09	2664	76,80	3,01	12	99,97
1,21	1587	83,30	3,13	5	99,99
1,33	1111	87,84	3,25	2	100,00
1,45	725	90,81	3,37	0	100,00
1,57	512	92,91	3,49	0	100,00
1,69	380	94,46	3,61	0	100,00
1,81	291	95,65	>3,61	1	100,00

Na

Sodík

Sodium

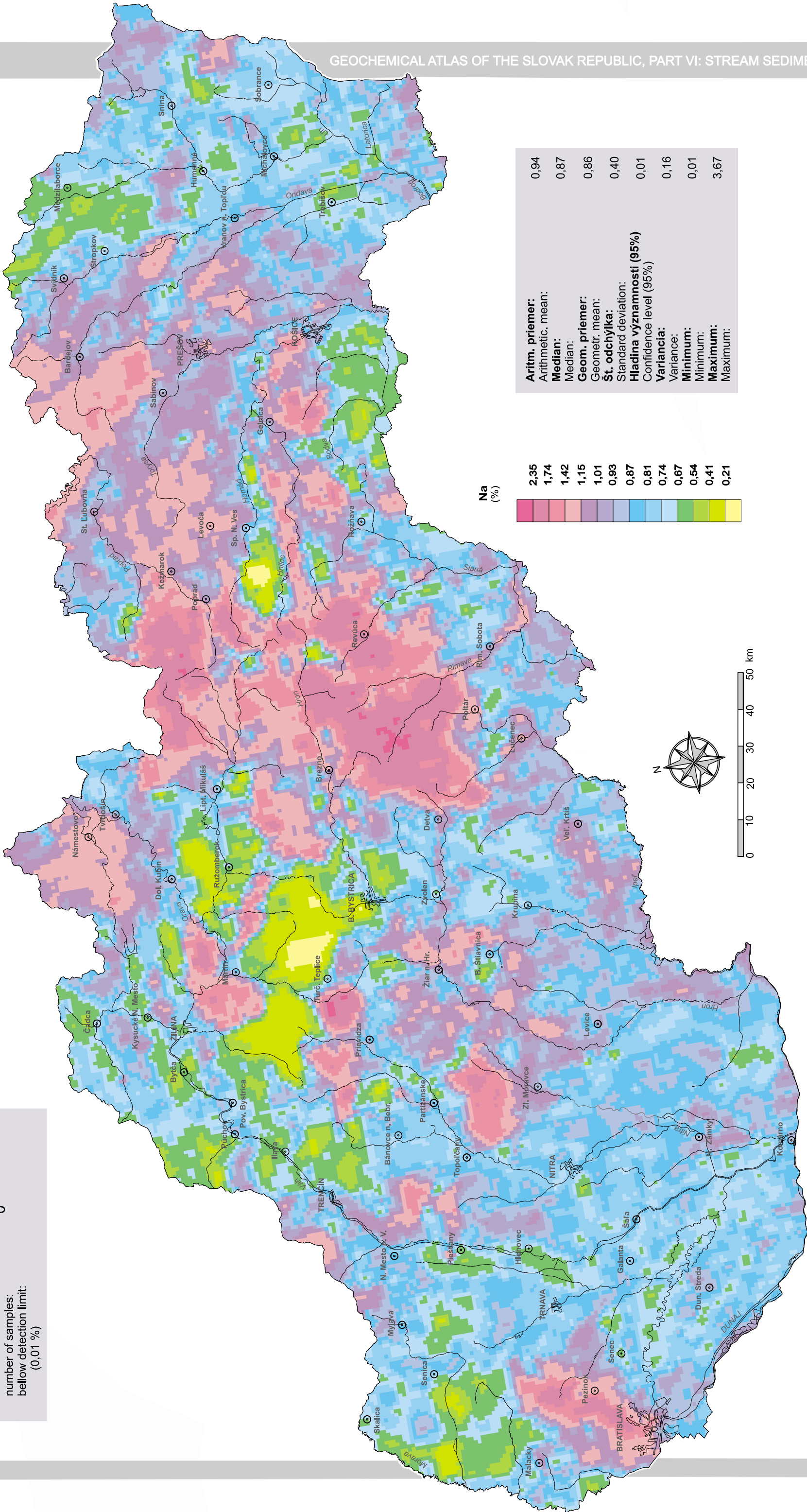
počet vzoriek:
number of samples:

24 432

počet vzoriek:
pod detekčným limitom:
(0,01 %)

0

number of samples:
below detection limit:
(0,01 %)



Na

Nikel (Ni)

(atómová hmotnosť 58,71; atómové číslo 28)

Nikel je kovový prvok so siderofilnými, chalkofilnými a litofilnými vlastnosťami. V prírodných podmienkach sa vyskytuje v oxidačnom stupni +1, +3, a najmä +2.

Pri magmatických procesoch (veľkosť iónového polomeru Ni^{2+} je medzi Mg^{2+} a Fe^{3+}) sa nikel odstraňuje zo silikátovej taveniny v skoršom štádiu, pri kryštalizácii olivínu, pyroxénov a amfibolov. Ak magma obsahuje síru, nikel je segregovaný spolu so železom do separátnej sulfidickej fázy, typickej zastúpením pyrotínu a pentlanditu.

Nikel má veľmi limitovanú mobilitu pri procesoch nízкотeplotnej hydrotermálnej aktivity, nízkom aj vysokom stupni metamorfózy.

V tropických klimatických podmienkach sa nikel akumuluje v lateritoch.

Hlavnými minerálmi niklu sú pentlandit, chloantit, gersdorfit, garnierit a pod.

Sulfidické aj silikátové minerály niklu pomerne ľahko zvetrávajú. Nikel sa z roztoku odstraňuje vo forme silikátov alebo je sorbovaný na hydratované oxidy železa a mangánu.

V riečnych sedimentoch sa vyskytuje vo forme oxidov a silikátov.

Nikel sa používa najmä v oceliarskom priemysle, pričom má pomerne vysoký podiel recyklácie. Environmentálny impakt spôsobuje najmä priemyselný prach, odpad a odpadové vody.

Priemerný obsah niklu v riečnych sedimentoch Slovenska má hodnotu $27 \pm 35 \text{ mg.kg}^{-1}$, pričom prevažujú hodnoty pod 35 mg.kg^{-1} .

Distribúcia niklu je veľmi indikatívna pre sedimenty vonkajšieho flyšového pásma, neovulkanické horniny a granitoidy tatrika a veporika.

Vysoké a najvyššie hodnoty v intervale $29\text{--}88 \text{ mg.kg}^{-1}$ a lokálne aj viac sú viazané na znosové oblasti fľovcov a pieskovcov vonkajšieho flyšového pásma. Lokálne variácie Ni sú zrejme zapríčinené zastúpením fľovcov (obsahujú viac Ni) a pieskovcov a tiež podielom karbonátovej zložky. Koncentrácia niklu v rozmedzí $20\text{--}80 \text{ mg.kg}^{-1}$ sa zistila aj v riečnych sedimentoch flyšového pásma v Poľsku.

Anomálie menšieho plošného rozsahu, ale s vysokým intervalom koncentrácie Ni sú charakteristické aj pre znosové oblasti veporika a gemerika. Zdrojom Ni sú tu metamorfované paleozoické horniny a výskyty niklu ako sprievodného prvku v mnohých typoch rudnej mineralizácie a tiež výskyty Cr-Ni-Co rúd v sedimentoch a metavulkanitoch veporika a gemerika.

Hodnoty obsahu niklu v intervale $4\text{--}15 \text{ mg.kg}^{-1}$ sú charakteristické pre znosové oblasti tvorené neovulkanickými horninami a prevažnej väčšiny kryštalinika jadrových pohorí.

Možno predpokladať, že vysoké anomálie sústredené v nížinných oblastiach sú spôsobené sčasti antropogénnou dotáciou niklu do životného prostredia.

Nickel (Ni)

(atomic weight 58.71; atomic number 28)

Nickel is a metallic element with siderophile, chalcophile and lithophile properties which occurs in nature in the oxidation states +1, +3, but mainly +2.

During magmatic processes (the size of Ni^{2+} ionic radius is between those of Mg^{2+} and Fe^{3+}) nickel is removed from a silicate melt in the early stage during the crystallization of olivine, pyroxenes and amphiboles. If the magma contains sulphur, nickel together with iron are segregated into a distinct sulphide phase characterized by the presence of pyrrhotite and pentlandite.

Nickel's mobility is very limited during low-temperature hydrothermal processes as well as both low- and high-grade metamorphism.

In the tropical zone, nickel contents build up in laterites.

Major nickel minerals include pentlandite, chloanthite, gersdorffite, garnierite, etc.

Nickel-containing sulphides and silicates alike break down rather readily during weathering. Nickel is removed from the solution in the form of silicates or is adsorbed on hydrous oxides of iron and manganese. In stream sediments, it occurs in oxides and silicates.

Nickel is used mainly in the steel industry, a considerable percentage being recycled. Environmental impacts are caused largely by industrial dust, wastes and waste waters.

Slovakia's stream sediments average $27 \pm 35 \text{ mg.kg}^{-1}$ Ni, with most analyses below 35 mg.kg^{-1} .

The distribution of nickel is highly indicative of sediments of the Outer Flysch belt, Neogene volcanics as well as Tatric and Veporic granitoids.

The high and highest values ranging from 29 to 88 mg.kg^{-1} and locally even more are associated with the source areas of claystones and sandstones of the Outer Flysch belt.

Local variations in the Ni contents are likely to result from the predominance of claystones over sandstones (the former are richer in Ni) and from the percentage of carbonate substance.

Anomalies of a smaller areal extent but with Ni concentrations ranging over a wide interval are typical of source areas in the Veporicum and Gemericum. The source of Ni in these anomalies are Paleozoic rocks and occurrences of nickel which is associated with various types of mineralizations as well as occurrences of Cr-Ni-Co ores in sediments and metavolcanics of the Veporicum and Gemericum.

Nickel values between 4 and 15 mg.kg^{-1} are characteristic of source areas made up of Neogene volcanics and the vast majority of the crystalline units of the core mountains.

High Ni anomalies situated in lowlands are supposedly in part man-made.

Ni**NIKEL**
NICKEL
mg.kg⁻¹**Statistické parametre**

Statistics Parametres

Aritmet. priemer 26,76

Arithmetic mean

Štandardná odchýlka 35,13

Standard Deviation

Geometr. priemer 21,93

Geometr. Mean

Median 23,00

Medián

Minimum 0,50

Minimum

Maximum 2049,00

Maximum

25. percentil 16,00

25. percentile

75. percentil 31,00

75. percentile

99. percentil 88,00

99. percentile

Hladina významnosti (95 %) 0,44

Confidence Level (95 %)

Detekčný limit 1,00

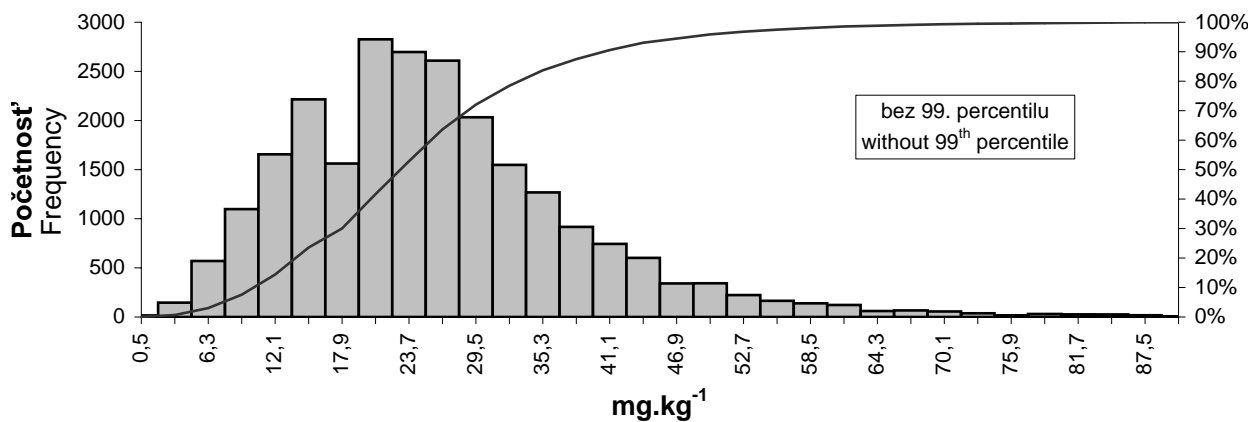
Detection limit

Počet vzoriek pod**detekčným limitom**

Number of samples below

detection limit

16



Triedy	Početnosť	Kumulatívne %	Triedy	Početnosť	Kumulatívne %
Classes	Frequency	Cumulative %	Classes	Frequency	Cumulative %
0,5	16	0,07	46,9	342	94,46
3,4	146	0,67	49,8	343	95,88
6,3	570	3,03	52,7	223	96,80
9,2	1098	7,57	55,6	165	97,49
12,1	1656	14,41	58,5	139	98,06
15,0	2215	23,57	61,4	122	98,57
17,9	1562	30,03	64,3	61	98,82
20,8	2826	41,71	67,2	67	99,09
23,7	2697	52,86	70,1	56	99,33
26,6	2609	63,65	73,0	38	99,48
29,5	2033	72,05	75,9	17	99,55
32,4	1548	78,45	78,8	31	99,68
35,3	1268	83,69	81,7	27	99,79
38,2	917	87,48	84,6	26	99,90
41,1	744	90,56	87,5	18	99,98
44,0	602	93,05	>87,5	6	100,00

Ni

Nikel
Nickel

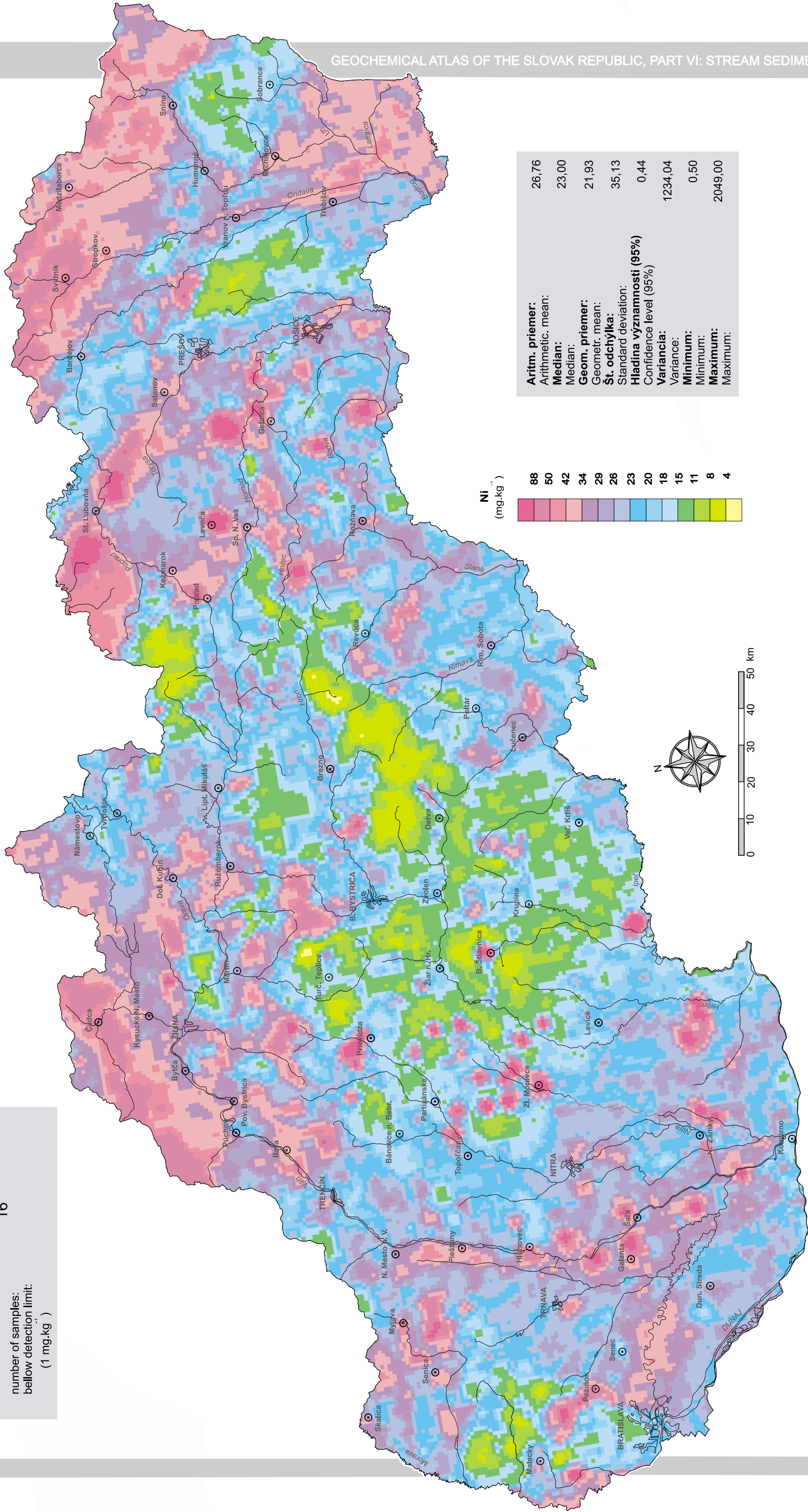
počet vzoriek:
number of samples:

24 432

počet vzoriek:
pod detekčným limitom:
(1 mg.kg)

16

number of samples:
below detection limit:
(1 mg.kg)



Ni

Fosfor (P)

(atómová hmotnosť 30,973; atómové číslo 15)

Fosfor je nekovový prvok, ktorý sa v prírodných podmienkach vyskytuje v oxidačnom stupni −3, +3, a najmä +5.

V priebehu procesov diferenciácie magmy sa fosfor koncentruje v mafických gabroidných horninách, ktoré kryštalizujú v skorších štádiách. Spolu s prvkami vzácnych zemín a Nb sa vyskytuje v alkalických horninách a sedimentárnych fosforitoch.

Hlavnými minerálmi fosforu sú apatit, monazit a xenotím.

Apatit pomerne ľahko zvetráva. Mobilita fosforu v roztoku je stredná. Je sorbovaný v sedimentoch s vyšším obsahom organickej hmoty, alebo sa zráža s vápnikom a železom za vzniku napr. vivianitu. Fosforit vzniká pri zrážaní fosforečnanu vápenatého z morskej vody a akumuluje sa spolu so sedimentmi a zvyškami organizmov na oceánskom dne.

Celková ročná produkcia fosforu je okolo 2.10⁸ t.rok⁻¹. Používa sa najmä ako hnojivo a prídavok do čistiacich prostriedkov.

Do životného prostredia sa dostáva vo veľkej miere prostredníctvom poľnohospodárskych aktivít (aplikácia hnojív na báze NPK), odpadových vôd a pod.

Priemerný obsah fosforu v riečnych sedimentoch Slovenska je 896 ± 786 mg.kg⁻¹.

Distribúcia fosforu je poznačená pomerne veľkou variabilitou, ktorá je zrejme zapríčinená aj antropogénnou dotáciou P do životného prostredia. Z hľadiska možných prírodných zdrojov fosforu majú najväčší význam alkalické bazalty, nemajú však veľké plošné rozšírenie. Ostatné neovulkanické horniny a granitoidy sú najväčším zdrojom fosforu prírodného pôvodu. Na oblasti budované uvedenými litotypmi sú viazané anomálie s koncentračným intervalom 1 100-3 000 mg.kg⁻¹. Kontinuálne zóny s uvedenými hodnotami sú charakteristické pre kryštalinikum tatrika, veporika, metamorfity gemerika a stredoslovenské neovulkanity.

Pre sedimenty vonkajšieho flyšového pásma je obsah fosforu v riečnych sedimentoch pomerne monotónny a pohybuje sa v intervale 300-600 mg.kg⁻¹.

Anomálie s najnižším obsahom fosforu sa vyskytujú v znosových oblastiach tvorených prevažne mezozoickými karbonátovými horninami, ktoré ako zdroj majú veľmi nízky obsah P₂O₅, v priemere 0,04 %, čo zodpovedá aj jeho koncentrácii v riečnych sedimentoch.

V hlavnej miere zrejme antropogénneho pôvodu sú vysoké a najvyššie hodnoty fosforu v oblastiach nížin a medzihorských depresíí. Poľnohospodárske aktivity sú v týchto regiónoch dominantné. Fosfor tu je plošným zdrojom najmä vplyvom aplikácie NPK hnojív.

Phosphorus (P)

(atomic weight 30.973; atomic number 15)

Phosphorus is a nonmetallic element naturally occurring in the oxidation states - 3, +3, but mainly +5.

In magmatic differentiation processes, phosphorus concentrates in basic gabbroid rocks which crystallize in the early stages. Phosphorus, along with rare-earth elements and Nb, is found in alkali rocks and sedimentary phosphorites. Major phosphorus minerals comprise apatite, monazite and xenotime.

Apatite breaks down readily during weathering. Phosphorus mobility in solution is moderate. The element is adsorbed on sediments rich in organic matter or precipitates with calcium and iron to form minerals such as vivianite. Phosphorite forms by the precipitation of calcium phosphate from seawater together with sediments and remains of organisms on the sea floor.

The world annual phosphorus production is about 2 x 10⁸ tonnes. It is used mainly as a fertilizer and an additive to detergents.

Large amounts of phosphorus are dispersed in the environment by agriculture (application of NPK-fertilizers), in waste waters, etc.

The average phosphorus content in Slovakia's stream sediments is 896 ± 786 mg.kg⁻¹.

The distribution of phosphorus is rather highly variable and presumably affected also by man-made dispersal. The most important possible natural sources of phosphorus are mainly alkali basalts, whose areal extent, however, is fairly limited. For this reason, the biggest natural sources of phosphorus are the other Neogene volcanics and granitoids. Anomalies over these lithotypes range from 1,100 to 3,000 mg.kg⁻¹ P. Continuous zones with these values are typical of the crystalline units of the Tatricum and Veporicum, metamorphosed rocks of the Gemericum, and Central Slovakian Neovolcanics.

Phosphorus contents in stream sediments of the Outer Flysch belt are fairly monotonous, ranging between 300 and 600 mg.kg⁻¹.

Anomalies with the lowest phosphorus values are associated with source areas dominated by Mesozoic carbonates. These source rocks and the associated stream sediments average a mere 0.04 % P₂O₅.

The high and highest phosphorus contents in lowlands and intermontane basins are primarily man-made, due to agriculture, first of all the application of NPK-fertilizers.

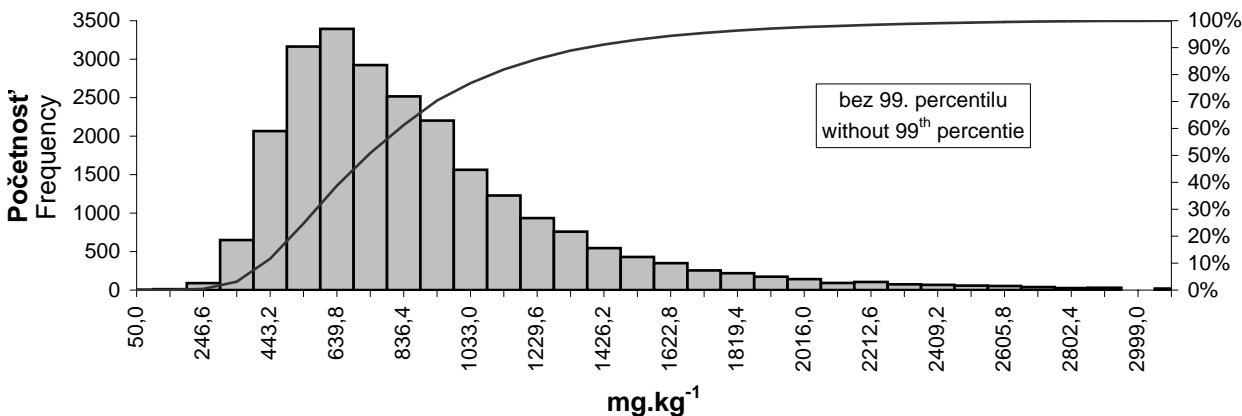
P

FOSFOR
PHOSPHORUS
mg.kg⁻¹

Štatistické parametre	
Statistics Parametres	
Aritmet. priemer	895,74
Arithmetic mean	
Štandardná odchýlka	786,11
Standard Deviation	
Geometr. priemer	774,01
Geometr. Mean	
Median	700,00
Medián	
Minimum	50,00
Minimum	
Maximum	37100,00
Maximum	
25. percentil	600,00
75. percentil	1000,00
99. percentil	3000,00
Hladina významnosti (95 %)	9,86
Confidence Level (95 %)	

Detekčný limit 50,00
Detection limit

Počet vzoriek pod
detekčným limitom 0
Number of samples below
detection limit



Triedy	Početnosť	Kumulatívne %	Triedy	Početnosť	Kumulatívne %
Classes	Frequency	Cumulative %	Classes	Frequency	Cumulative %
50,0	2	0,01	1622,8	350	94,39
148,3	12	0,06	1721,1	255	95,44
246,6	90	0,43	1819,4	219	96,35
344,9	650	3,12	1917,7	174	97,07
443,2	2066	11,66	2016,0	142	97,66
541,5	3164	24,74	2114,3	92	98,04
639,8	3394	38,77	2212,6	105	98,47
738,1	2923	50,86	2310,9	75	98,78
836,4	2517	61,26	2409,2	68	99,06
934,7	2202	70,37	2507,5	58	99,30
1033,0	1563	76,83	2605,8	53	99,52
1131,3	1229	81,91	2704,1	39	99,68
1229,6	935	85,77	2802,4	27	99,79
1327,9	759	88,91	2900,7	30	99,92
1426,2	545	91,16	2999,0	0	99,92
1524,5	430	92,94	>2999,0	20	100,00

P

Fosfor

Phosphorus

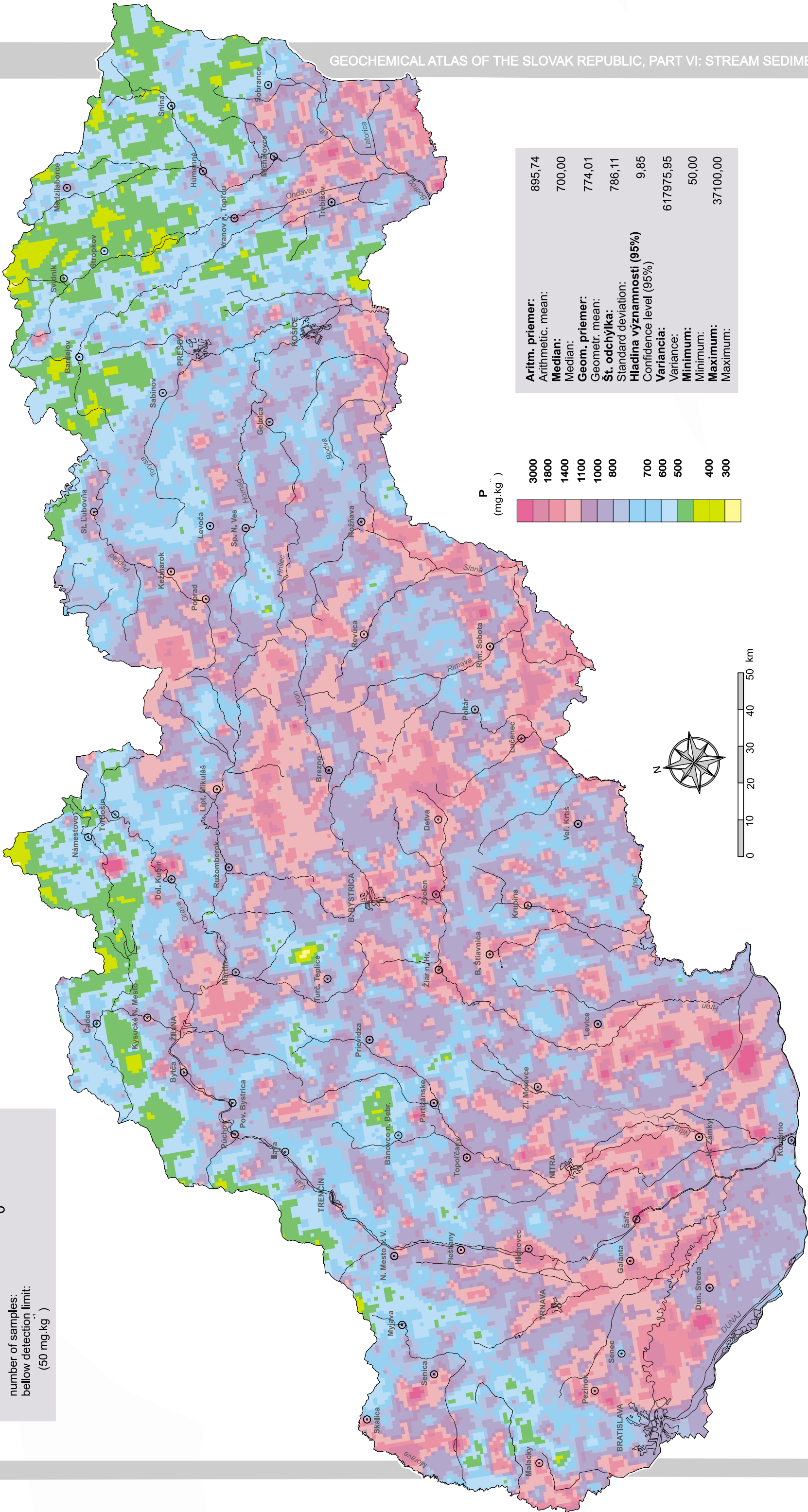
počet vzoriek:
number of samples:

24 432

počet vzoriek:
pod detekčným limitom:
(50 mg.kg)

0

number of samples:
below detection limit:
(50 mg.kg)



Olovo (Pb)

(atómová hmotnosť 207,21; atómové číslo 82)

Olovo je kovový chalkofilný stopový prvok, ktorý sa v prírodných podmienkach vyskytuje v oxidačnom stupni 0, +4, a najmä +2.

V priebehu magmatických procesov v ich neskoršom štádiu nastáva obohatenie o olovo a vo forme rudných mineralizácií kryštalizuje z hydrotermálnych roztokov. Olovo nahrádza K a Sr, čiastočne aj Ca, a jeho zvýšený obsah nachádzame v K živcoch, sludách, plagioklasoch a apatitoch.

Pri procesoch nízkostupňovej metamorfózy nastáva ochudobňovanie o Pb. Tento jav bol pozorovaný v granulitoch.

V sedimentárnych horninách sa distribúcia olova koncentruje primárnymi detritickými minerálmi (živec, sludy a sulfidy).

Na rozdiel od ostatných prvkov sa časť olova v prírodných podmienkach formuje rádioaktívnym rozpadom uránu a tória.

Hlavnými minerálmi olova sú galenit, baumontit a ceruzit.

Olovo má nízku mobilitu v priebehu procesov zvetrávania. V prípade, ak sa dostane do roztoku, je pomerne rýchlo odstránené v podobe sulfidov, hydroxidov, uhličitanov alebo síranov. Môže sa aj sorbovať na hydratovaných Fe a Mn oxidoch, organickej hmote a iných mineráloch.

Olovo je jeden zo základných kovov s vysokou svetovou ťažbou. Má veľmi široké použitie v rozličných odvetviach priemyslu a technických aplikáciách.

Jeho disperzia do životného prostredia antropogénnou cestou je veľká (odpad, exhaláty a pod.).

Priemerný obsah olova v riečnych sedimentoch Slovenska je 20 ± 56 mg.kg⁻¹. Je to hodnota takmer trojnásobne vyššia ako v kontinentálnej časti zemskej kôry.

Distribúcia olova v riečnych sedimentoch je podobná ako pri zinku. V obidvoch prípadoch neodráža iba ich obsah v zdrojových horninách. V jednotlivých litotypoch sa priemerná koncentrácia olova pohybuje v rozmedzí 2-20 mg.kg⁻¹. Z hľadiska prírodných zdrojov je distribúcia olova ovplyvnená najmä jeho vysokým obsahom v početných polymetalických ložiskách a výskytoch rôznych typov a Cu ložiskami, kde predstavuje hlavný prvok (oblasť stredoslovenských neovulkanitov, Spišsko-gemerského rudohoria a pod., kde prebiehala ťažba už v stredoveku).

Anomálie s najvyššou koncentráciou olova (21-113 mg.kg⁻¹) sú viazané na znosové oblasti v širokom rozsahu povodia Váhu, Hrona, Slanej a pod., kde sú sústredené mestské a priemyselné aglomerácie, ťažba a úprava rúd a pod. Antropogénny podiel olova bol dokázaný v oblasti Podunajskej nížiny a Štiavnických vrchov, kde jeho industriálna koncentrácia je až 2,5-násobná oproti predindustriálnej.

Nadpriemerný obsah Pb je charakteristický aj pre znosové oblasti budované prevažne kryštalinikom v jadrových pohoriach Západných Karpát, znásobený aj rudnou mineralizáciou.

Lokálne anomálie olova nižšie ako 11 mg.kg⁻¹ sú charakteristické pre povodia v prostredí sedimentov paleogénu a mezozoických karbonátov.

Lead (Pb)

(atomic weight 207.21; atomic number 82)

Lead is a metallic chalcophile trace element naturally occurring in the oxidation states 0, +4, but mainly +2.

In magmatic processes, lead becomes enriched in their later stages and subsequently crystallizes from hydrothermal solutions in the form of ore mineralizations. Lead substitutes for K and Sr, and partly also Ca, and its increased contents are found in K-feldspars, micas, plagioclases and apatites.

Pb is depleted during low-grade metamorphism, a phenomenon noted in granites.

In sedimentary rocks, lead is concentrated in primary detrital minerals (feldspar, micas, sulphides).

Unlike the other elements, lead in nature partly originates from radioactive decay of uranium and thorium.

Major lead minerals include galena, baumontite and cerussite. During weathering, lead has a low mobility. If it does enter a solution, it is quickly removed in the form of sulphides, hydroxides, carbonates or sulphates. It may also be adsorbed on hydrous Fe and Mn oxides, organic matter and other minerals.

Lead is a base metal. Its world production is high since it is very widely used in various industries and technical applications. Its man-made dispersal in the environment in the form of wastes, fumes, etc. is considerable.

Stream sediments in Slovakia average 20 ± 56 mg.kg⁻¹ Pb, nearly three times the average abundance in the continental crust.

The distribution of lead in stream sediments is similar to that of zinc as both of them are controlled not only by their concentrations in source rocks. The average lead concentrations in respective lithotypes range from 2 to 20 mg.kg⁻¹. The most important natural sources of lead comprise mainly numerous lead-rich base-metal deposits and occurrences of various types and Cu deposits where Pb is a major element (Central Slovakian Neovolcanics, Spišsko-gemerské rudohorie where lead was mined since the Middle Ages). The highest anomalies ranging from 21 to 113 mg.kg⁻¹ Pb are associated with source areas in the wider area of the Váh, Hron, Slaná and other basins with major towns and industrial centres, ore mining and processing, etc. Man-made origin of lead has been demonstrated in the Danube Lowland and Štiavnické vrchy Mts. where its industrial concentrations exceed 2.5 times the preindustrial levels.

Pb contents above the average are also characteristic of source areas dominated by the crystalline units of the Western Carpathian core mountains. The anomalous contents are locally further increased by ore mineralizations.

Local anomalies below 11 mg.kg⁻¹ Pb are typical of drainage basins underlain by Paleogene sediments and Mesozoic carbonates.

Pb

OLOVO
LEAD
mg.kg⁻¹

Štatistické parametre

Statistics Parametres

Aritmet. priemer 20,35

Arithmetic mean

Štandardná odchýlka 55,53

Standard Deviation

Geometr. priemer 14,19

Geometr. Mean

Median 14,00

Medián

Minimum 0,50

Minimum

Maximum 3178,00

Maximum

25. percentil 10,00

25th Percentile

75. percentil 19,00

75th Percentile

99. percentil 113,00

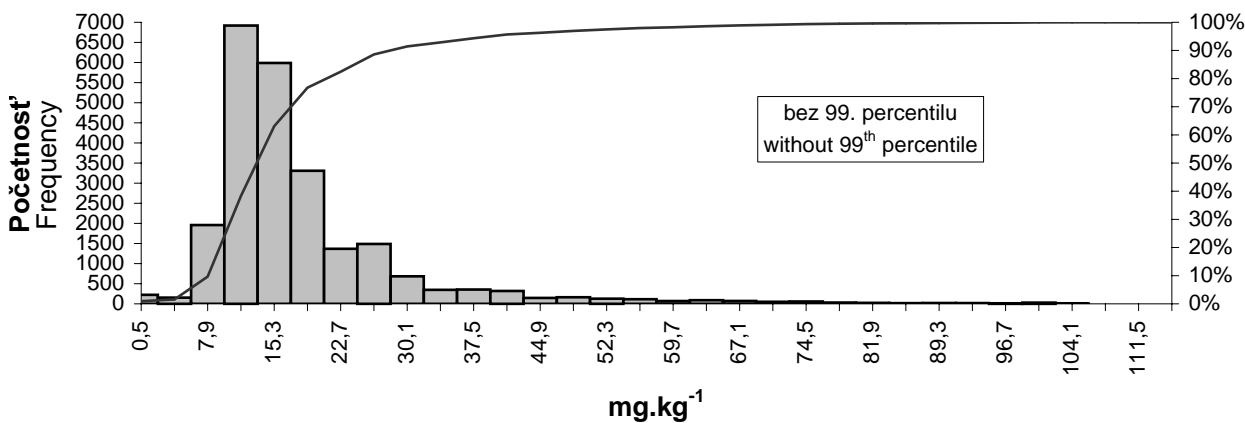
99th Percentile

Hladina významnosti (95 %) 0,70

Confidence Level (95 %)

Detekčný limit 1,00

Detection limit

Počet vzoriek pod**detekčným limitom** 224Number of samples below
detection limit

Triedy	Početnosť	Kumulatívne %	Triedy	Početnosť	Kumulatívne %
Classes	Frequency	Cumulative %	Classes	Frequency	Cumulative %
0,5	224	0,93	59,7	70	98,24
4,2	155	1,57	63,4	90	98,61
7,9	1958	9,67	67,1	71	98,90
11,6	6920	38,30	70,8	50	99,11
15,3	5988	63,08	74,5	59	99,35
19,0	3309	76,77	78,2	32	99,49
22,7	1369	82,43	81,9	25	99,59
26,4	1488	88,59	85,6	16	99,66
30,1	685	91,43	89,3	20	99,74
33,8	348	92,86	93,0	18	99,81
37,5	356	94,34	96,7	10	99,85
41,2	320	95,66	100,4	31	99,98
44,9	146	96,27	104,1	4	100,00
48,6	164	96,95	107,8	0	100,00
52,3	128	97,48	111,5	0	100,00
56,0	114	97,95	>111,5	0	100,00



Rubídium (Rb)

(atómová hmotnosť 85,48; atómové číslo 37)

Rubídium je litofilný prvok, ktorý patrí medzi alkalické kovy. V prírodných podmienkach sa vyskytuje v oxidačnom stupni +1. Má podobné geochemické vlastnosti ako draslík a cézium.

V priebehu magmatických procesov sa rubídium koncentruje v granitoidných horninách a pegmatitoch, v ktorých vytvára až exploatovateľné zásoby.

Premenu granulitovej fácie na amfibolitovú fáciu a fáciu zelených bridlíc sprevádza zvýšená koncentrácia rubídia.

V sedimentárnych horninách sa rubídium koncentruje najmä v K živcoch, sludách a ílových mineráloch.

Rubídium nemá svoje vlastné minerály. Je stopovým prvkom prakticky vo všetkých mineráloch draslíka.

Veľmi ľahko podlieha procesom zvetrávania. Oproti draslíku je rýchlejšie sorbované na ílové minerály. V riečnych sedimentoch sa nachádza najmä v K živcoch, sludách a ílových mineráloch. Zvýšený obsah rubídia je charakteristický pre oblasti s výskytom granitov.

Svetová produkcia rubídia je pomerne nízka. Získava sa najmä pri extrakcii draselných solí ako vedľajší produkt. Jeho antropogénny vplyv na životné prostredie je málo významný.

Priemerný obsah rubídia v riečnych sedimentoch Slovenska je $91 \pm 25 \text{ mg.kg}^{-1}$.

Distribúcia rubídia je v dobrej zhode s geologickou stavbou Západných Karpát a je podobná ako v prípade draslíka, ktorý má blízke geochemické vlastnosti.

Vysoký a najvyšší obsah rubídia majú sústredené anomálie v znosových oblastiach tvorených kryštalinikom jadrových pohorí a metamorfovanými horninami v Spišsko-gemerskom rudohorí. Navyše, vyskytujú sa tu greizenizované granity s najvyšším priemerným obsahom Rb, až 302 mg.kg^{-1} . V uvedených anomáliách sa obsah rubídia pohybuje v rozmedzí $108\text{--}162 \text{ mg.kg}^{-1}$ a lokálne aj viac.

V oblastiach budovaných neovulkanickými horninami je koncentrácia Rb v riečnych sedimentoch v intervale $72\text{--}89 \text{ mg.kg}^{-1}$ a mení sa v závislosti od zastúpenia kyslých a bazických typov zdrojových hornín.

V znosových oblastiach paleogénnych a neogénnych sedimentov je obsah Rb závislý od podielu zastúpenia ílovcov, ktoré majú vyššiu koncentráciu v porovnaní s pieskovecami.

Anomálie s najnižším obsahom rubídia sú charakteristické pre povodia, ktoré sú tvorené mezozoickými karbonátovými horninami.

Rubidium (Rb)

(atomic weight 85.48; atomic number 37)

Rubidium is a lithophile element and an alkali metal. It naturally occurs in the oxidation state +1 and its geochemical properties resemble those of potassium and caesium.

During magmatic processes, rubidium concentrates in granitoid rocks and pegmatites, sometimes in mineable amounts and grades. The alteration of granulite facies into amphibolite and greenschist ones also gives rise to increased rubidium concentrations. In sedimentary rocks, rubidium is accumulated largely in K-feldspars, micas and clay minerals.

Rubidium does not form distinct minerals of its own, it is just a trace element in virtually all potassium minerals.

It is released very readily in weathering processes. In comparison with potassium, it is more readily adsorbed on clay minerals. In stream sediments, rubidium is found mainly in K-feldspars, micas and clay minerals, increased rubidium values being typical of areas underlain by granites.

The world production of rubidium is fairly low. It is obtained as a by-product of potassium-salt extraction. Its man-made environmental impact is of little importance.

Stream sediments in Slovakia contain an average of $91 \pm 25 \text{ mg.kg}^{-1}$ Rb.

The distribution of rubidium well corresponds to the geological structure of the Western Carpathians and resembles that of potassium which has similar geochemical properties.

High and highest rubidium contents form concentrated anomalies in source areas made up of the crystalline units of the core mountains and metamorphosed rocks of the Spišsko-gemerské rudohorie. The anomalies are further increased by the presence of greisenized granites which display the highest average Rb levels - as much as 302 mg.kg^{-1} . Rubidium contents in these stream-sediment anomalies vary from 108 to 162 mg.kg^{-1} and locally even more.

In areas underlain by Neogene volcanics, Rb concentrations in stream sediments range from 72 to 89 mg.kg^{-1} depending on the proportion of acid and basic types among their source rocks.

In the source areas of Paleogene and Neogene sediments, Rb content is controlled by the percentage of claystones which are richer in Rb than sandstones.

Anomalies with the lowest Rb concentrations characterize basins underlain by Mesozoic carbonate rocks.

Rb

RUBÍDIUM

RUBIDIUM

mg.kg^{-1}

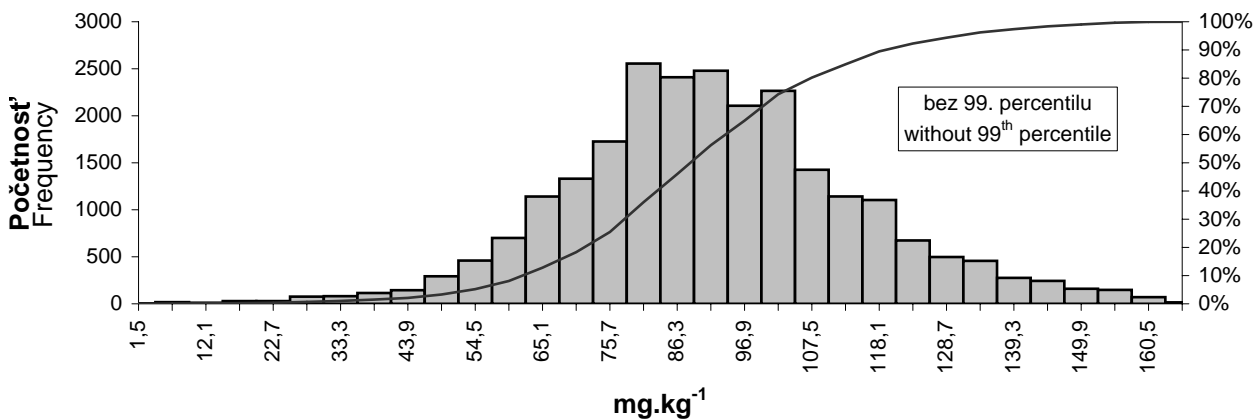
Štatistické parametre	
Statistics Parametres	
Aritmet. priemer	90,51
Arithmetic mean	
Štandardná odchýlka	24,59
Standard Deviation	
Geometr. priemer	86,87
Geometr. Mean	
Median	89,00
Medián	
Minimum	1,50
Minimum	
Maximum	246,00
Maximum	
25. percentil	75,00
75. percentil	104,00
99. percentil	162,00
Hladina významnosti (95 %)	0,31
Confidence Level (95 %)	

Detekčný limit 3,00

Detection limit

Počet vzoriek pod
detekčným limitom 2

Number of samples below
detection limit



Triedy	Početnosť	Kumulatívne %	Triedy	Početnosť	Kumulatívne %
Classes	Frequency	Cumulative %	Classes	Frequency	Cumulative %
1,5	2	0,01	86,3	2410	45,98
6,8	18	0,08	91,6	2479	56,23
12,1	11	0,13	96,9	2107	64,94
17,4	29	0,25	102,2	2265	74,31
22,7	29	0,37	107,5	1426	80,20
28,0	76	0,68	112,8	1142	84,92
33,3	81	1,02	118,1	1104	89,49
38,6	115	1,49	123,4	674	92,27
43,9	145	2,09	128,7	498	94,33
49,2	293	3,30	134,0	457	96,22
54,5	460	5,20	139,3	276	97,36
59,8	700	8,10	144,6	244	98,37
65,1	1141	12,82	149,9	160	99,03
70,4	1331	18,32	155,2	148	99,64
75,7	1726	25,45	160,5	71	99,94
81,0	2555	36,02	>160,5	15	100,00

Rb

počet vzoriek:
number of samples:

24 432

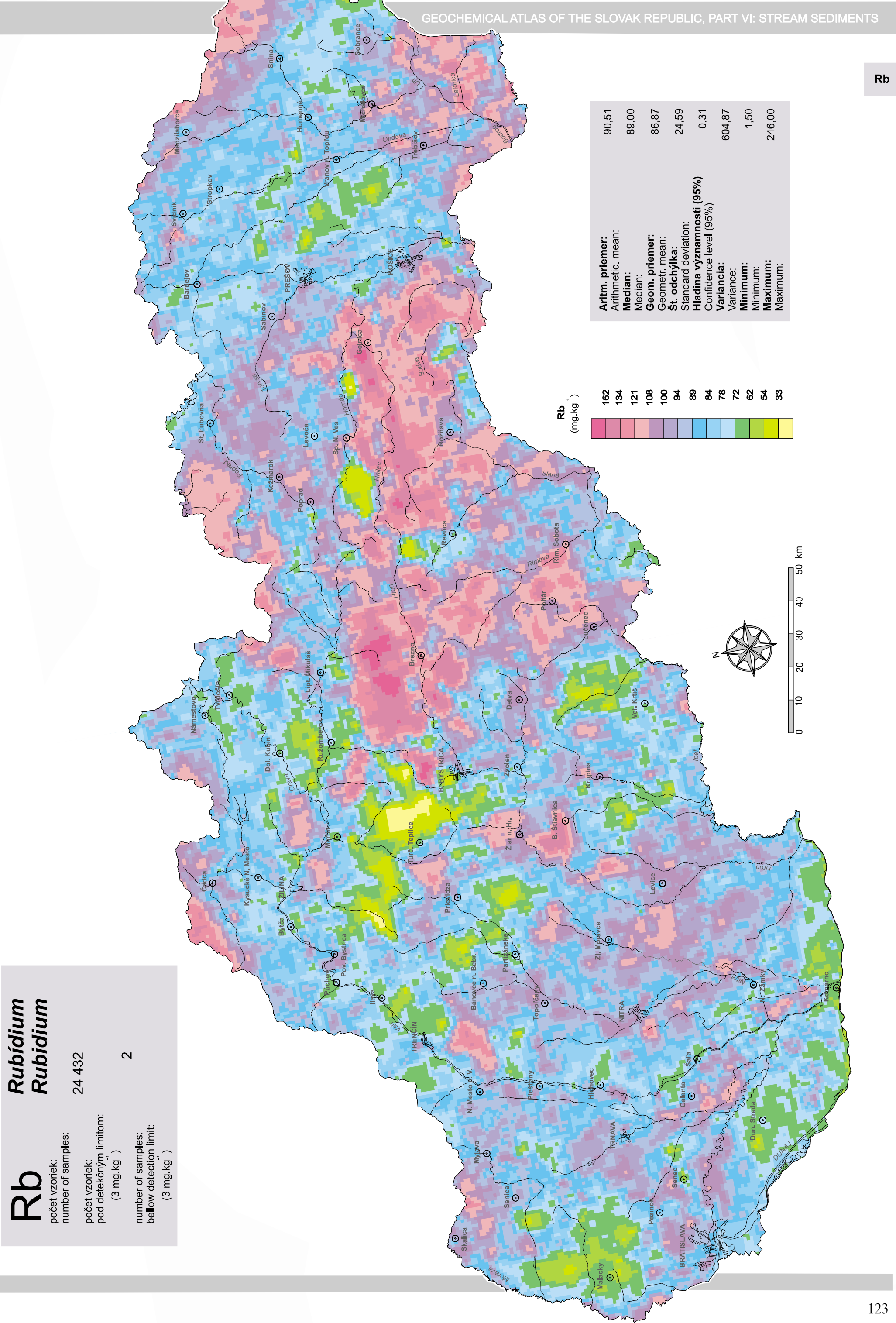
Rubídium

počet vzoriek:
pod detekčným limitom:
(3 mg.kg)

2

Rubidium

number of samples:
below detection limit:
(3 mg.kg)



Antimón (Sb)

(atómová hmotnosť 121,75; atómové číslo 51)

Antimón má tak kovové, ako aj nekovové chemické vlastnosti. V prírodných podmienkach sa vyskytuje v oxidačnom stupni 0, +4, +5, a najmä –3 a +3. Má podobné geochemické vlastnosti ako arzén a bizmut.

V priebehu magmatickej diferenciácie sa antimón koncentruje v hydrotermálnych roztokoch a vstupuje do kryštálových mriežok sulfidov. Pri vyššej koncentrácii vytvára samostatné sulfidy. Antimón aj bizmut sú dobré prospekčné vyhľadávacie prvky na zlato. Jemnozrnné sedimenty obohatené o organickú hmotu majú zvyčajne vyšší obsah antimónu.

Hlavnými minerálmi antimónu sú stibín, tetraedrit a senarmontit.

Do riečnych sedimentov sa antimón primárne distribuuje v podobe sulfidických minerálov. Mnohé z nich najmä v kyslých podmienkach veľmi rýchlo zvetrávajú a nastáva remobilizácia antimónu sorpciou na ílových mineráloch a hydratovaných oxidoch Fe, Al a Mn.

Svetová ťažba antimónu nie je veľká, jeho uplatnenie je však široké. Používa sa ako legujúca prímes, v keramickej a sklárskej výrobe, ako pigment do farbív, v gumárenskom priemysle a pod.

Vplyv kontaminácie antimónom na životné prostredie nie je vylúčený.

Priemerná hodnota koncentrácie antimónu v riečnych sedimentoch Slovenska je 3 ± 50 mg.kg⁻¹.

Distribúcia antimónu je charakteristická tým, že na jednej strane 81 % hodnôt je v intervale do 1 mg.kg⁻¹, a na druhej strane zvyšok hodnôt dosahuje až 32 mg.kg⁻¹ a viac.

V prvom prípade je to dané nízkym obsahom antimónu v zdrojových horninách znosových oblastí. Priemerná koncentrácia Sb v horninových typoch Slovenska sa všeobecne pohybuje v rozmedzí 0,5-1 mg.kg⁻¹ s najvyššími hodnotami v granitoidoch, pieskovecoch a ílovcoch a najnižšími v karbonátových horninách.

Vyššia koncentrácia antimónu v intervale 1-32 mg.kg⁻¹ je v prevažnej miere podmienená množstvom ložísk a výskytov, v ktorých je Sb dominantný alebo sprievodný prvok.

Najväčšia anomália antimónu sa nachádza v širokej oblasti medzi Levočou, Rožňavou a Košicami. V nej sú čiastkové anomálie geogénno-antropogénneho pôvodu v rozsahu 5-32 mg.kg⁻¹, viazané najmä na ložiská komplexných sideritovo-sulfidických rúd, Cu ložiská, Cu-Ni-Co rudy, kovonosné bridlce a pod.

Ďalšia rozsiahla anomália sa nachádza prakticky v celom povodí rieky Hron, v oblasti Nízkych Tatier a v povodí Váhu. Zdrojom antimónu sú tu polymetalické ložiská a Sb-Au zrudnenia. Antropogénny príspevok Sb predstavuje úpravňa Sb rúd v Novej Lehote a Dúbrave. Uvedená anomália dokumentuje dobrú migračnú schopnosť tohto prvku. V strednom toku Hrona je dotovaná zdrojmi z Au, Sb-Au a Ag polymetalických ložísk situovaných v rudnom revíre stredoslovenských neovulkanitov.

Antimony (Sb)

(atomic weight 121.75; atomic number 51)

Antimony has both metallic and nonmetallic chemical properties. In nature it occurs in the oxidation states 0, +4, +5, but mainly -3 and +3. Its geochemical properties are similar to those of arsenic and bismuth.

During magmatic differentiation, antimony tends to accumulate in hydrothermal solutions and enters crystal lattices of sulphides. When present in higher concentrations, antimony forms distinct sulphides of its own. Antimony and bismuth are good prospecting pathfinder elements for gold. Finegrained sediments rich in organic matter are usually enriched in antimony. Major antimony minerals include stibnite, tetrahedrite and senarmontite.

Antimony is primarily distributed into stream sediments in the form of sulphide minerals. Many of them break down readily during weathering, particularly under acid conditions, and antimony is remobilized by adsorption on clay minerals and hydrous Fe, Al and Mn oxides.

The world antimony output is fairly limited, but still it is used widely as an alloying metal, in the manufacture of dyes, in the ceramic, glass and rubber industries, etc.

An environmental impact of man-made antimony continuation cannot be ruled out.

The average antimony concentration in Slovakia's stream sediments amounts to 3 ± 50 mg.kg⁻¹.

The distribution of antimony is characterized by the fact that 81 % of its values are below 1 mg.kg⁻¹ and the rest sometimes attains as high as 32 mg.kg⁻¹ Sb or more.

The predominant low values result from the low antimony contents in the rocks of source areas. In general, the average Sb concentration in Slovakia's rock types varies between 0.5 and 1 mg.kg⁻¹. The highest Sb values are found in granitoids, sandstones and claystones, whereas the lowest are in carbonate rocks. .

The higher concentrations of antimony between 1 and 32 mg.kg⁻¹ are largely controlled by scores of deposits and occurrences where antimony is either a dominant or an associated element.

The biggest antimony anomaly lies in a wider area between the towns of Levoča, Rožňava and Košice. It involves partial anomalies of a combined geogenic-man-made origin containing 5 to 32 mg.kg⁻¹ Sb associated chiefly with deposits of complex siderite-sulphide, Cu and Cu-Ni-Co ores, metalliferous schists, etc.

Another large anomaly spreads virtually throughout the Hron Basin, in the Nízke Tatry area and in the Váh Basin. The source of antimony here are base-metal deposits and Sb-Au mineralizations. Man-made Sb contamination originated mainly in Sb-ore dressing plants at Nová Lehota and Dúbrava. This anomaly attests to the good migration properties of antimony. In the middle tract of the Hron basin the anomaly is further enhanced by antimony released from Au, Sb-Au and Ag-base-metal deposits situated in the ore district of the Central Slovakian Neovolcanics.

Sb

ANTIMÓN
ANTIMONY
mg.kg⁻¹

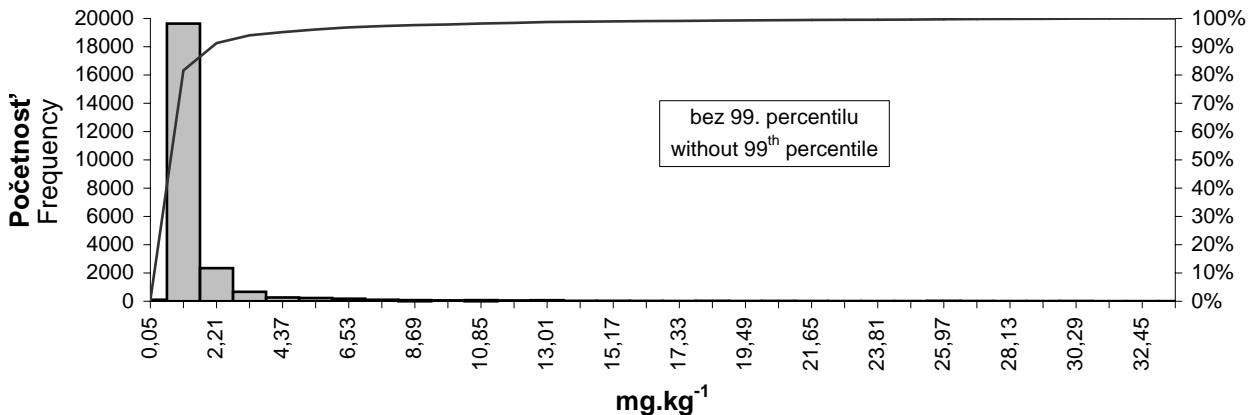
Statistické parametre

Statistics Parametres

Aritmet. priemer	3,28
Arithmetic mean	
Štandardná odchýlka	49,56
Standard Deviation	
Geometr. priemer	0,63
Geometr. Mean	
Median	0,50
Medián	
Minimum	0,05
Minimum	
Maximum	4880,00
Maximum	
25. percentil	0,30
75. percentil	0,90
99. percentil	32,57
Hladina významnosti (95 %)	0,62
Confidence Level (95 %)	

Detekčný limit 0,10
Detection limit

**Počet vzoriek pod
detekčným limitom** 105
Number of samples below
detection limit



Triedy	Početnosť	Kumulatívne %	Triedy	Početnosť	Kumulatívne %
Classes	Frequency	Cumulative %	Classes	Frequency	Cumulative %
0,05	105	0,43	17,33	16	99,13
1,13	19636	81,61	18,41	25	99,23
2,21	2339	91,28	19,49	17	99,30
3,29	669	94,05	20,57	23	99,40
4,37	266	95,15	21,65	17	99,47
5,45	228	96,09	22,73	12	99,52
6,53	183	96,85	23,81	10	99,56
7,61	109	97,30	24,89	12	99,61
8,69	81	97,63	25,97	26	99,71
9,77	57	97,87	27,05	17	99,78
10,85	82	98,21	28,13	11	99,83
11,93	52	98,42	29,21	9	99,87
13,01	77	98,74	30,29	17	99,94
14,09	28	98,86	31,37	7	99,97
15,17	26	98,97	32,45	5	99,99
16,25	23	99,06	>32,45	3	100,00



Selén (Se)

(atómová hmotnosť 78,96; atómové číslo 34)

Selén je chalkofilný prvok a v prírodných podmienkach sa vyskytuje v oxidačnom stupni -2, 0, +4 a +6. Jeho geochemické vlastnosti sú podobné síre, ale s tým rozdielom, že Se sa vyskytuje v oveľa nižšej koncentrácii. Obsah selénu v zemskej kôre je v rozmedzí 0,05-0,09 mg.kg⁻¹ a je rozptýlený predovšetkým v rozličných sírnikoch.

V priebehu magmatických procesov je selén najviac zastúpený v hydrotermálnej etape, kde vznikajú najvhodnejšie podmienky na jeho vylučovanie. Je tu prítomný v mnohých sírnikoch, najmä v molybdenite, bizmutíne, chalkopyrite a pyrite. V podstate možnosti oddelovania selénu od síry a jeho vystupovanie vo vlastných mineráloch sú veľmi zriedkavé. Charakteristická a významná je prítomnosť selénu v čírej síre vulkanického pôvodu.

V sedimentárnych horninách je selén rozptýlený nerovnomerne. Zvýšená koncentrácia Se je často spojená s výskytom fosfátov. Selén tu dosahuje obsah 1-300 mg.kg⁻¹.

Minerály selénu sú prevažne selenidy ako napr. blockit, naummanit, claustalit, umagit, klockmenit a iné.

Pri procesoch zvetrávania sa výrazne rozdeľuje selén a síra. Pri zvetrávaní sírniky prechádzajú na sírany, pričom selenidy sa oxidujú len na Se⁴⁺. Ten však podlieha rozkladu za vzniku rýdzeho selénu, ktorý sa následne sorbuje na hydratované oxidy železa.

Selén nevytvára ekonomicky ťažiteľné ložiská. Získava sa ako vedľajší produkt pri elektrolytickej úprave Cu, Zn a Ni rúd. Má široké použitie v elektrotechnickom priemysle, výrobe skla a porcelánu, farmácii, kozmetike a pod.

Priemerný obsah selénu v riečnych sedimentoch Slovenska je 0,31 ± 0,56 mg.kg⁻¹ (medián 0,20 mg.kg⁻¹). Táto hodnota je vyššia ako jeho priemerný obsah v kontinentálnej časti zemskej kôry.

Distribúcia selénu v riečnych sedimentoch je podriadená podobnosti geochemických vlastností selénu a síry. Ďalším faktorom je pravdepodobne jeho antropogénna distribúcia do životného prostredia. Z hľadiska zdrojových horninových litotypov je obsah Se veľmi nízky. Priemerné hodnoty 0,27 mg.kg⁻¹ dosahujú ílovce a sporadicky zvýšená koncentrácia je v pieskovcoch. Lokálnym zdrojom sú najmä Cu ložiská a Pb-Zn-Cu výskyt, v ktorých je Se vedľajším prvkom.

Anomálie s najväčším koncentračným rozsahom (0,40-1,50 mg.kg⁻¹) sú viazané na znosové oblasti tvorené prevažne ílovcami paleogénu. Lokálne anomálie v rovnakom intervale, spôsobené výskytom rudnej mineralizácie, sa nachádzajú v Štiavnických vrchoch a severnej časti Spišsko-gemerského rudohoria (centrálna a južná časť je na Se deficitná). Nadpriemerná koncentrácia Se je aj v Záhorskej, Podunajskej a Východoslovenskej nížine. Možno predpokladať, že v uvedených oblastiach s intenzívnymi poľnohospodárskymi aktivitami má selén antropogénny pôvod. Príkladom antropogénneho ovplyvnenia Se je oblasť Prievdza – Handlová – Nováky s ťažbou a spaľovaním hnedého uhlia.

Pomerne veľká časť územia Slovenska je deficitná vzhľadom na selén, pretože je tu absencia zdrojov Se primárneho alebo sekundárneho pôvodu.

Selenium (Se)

(atomic weight 78.96; atomic number 34)

Selenium is a chalcophile element naturally occurring in the oxidation states -2, 0, +4 and +6. Its geochemical properties are similar to those of sulphur, except for the fact that selenium occurs in much lower concentrations. Selenium is mostly disseminated in a number of sulphides and its crustal abundance varies from 0.05 to 0.09 mg.kg⁻¹.

During magmatic processes, selenium concentrates largely in the hydrothermal stage which has the best conditions for its deposition. It is present in numerous sulphides, primarily in molybdenite, bismuthite, chalcopyrite and pyrite. Selenium's ability to separate from sulphur and to form distinct minerals of its own is very limited. Its presence in native sulphur of volcanic origin is characteristic and important.

In sedimentary rocks, selenium is distributed unevenly. Increased Se concentrations between 1 and 300 mg.kg⁻¹ are often associated with phosphate occurrences.

Selenium minerals comprise mainly selenides, such as blockite, naumanite, claustalite, umangite, klockmannite, etc.

During weathering, selenium and sulphur diverge. Sulphides are transformed into sulphates, whereas selenides oxidize to Se⁴⁺ which in turn breaks down to form native selenium that is subsequently adsorbed on hydrous oxides of iron.

Selenium forms no economically viable deposits of its own and is obtained as a by-product of Cu, Zn and Ni electrowinning. It is widely used in electrical, glass, chinaclay, pharmaceutical and cosmetics industries, etc.

The average selenium content in Slovakia's stream sediments amounts to 0.31 ± 0.56 mg.kg⁻¹ (median mg.kg⁻¹), more than its average abundance in the continental earth's crust.

Selenium distribution in stream sediments is controlled by the similarity between the geochemical properties of selenium and sulphur. Man-made distribution of selenium in the environment is also likely to play a part. The Se values of the source rocks are very low. Claystones contain an average of 0.27 mg.kg⁻¹ Se and sporadic increased concentrations are found also in sandstones. Their local sources include mainly Cu deposits and Pb-Zn-Cu occurrences where Se is present as a minor element.

The highest anomalies (0.40 to 1.50 mg.kg⁻¹) are associated with source areas dominated by Paleogene claystones. Local anomalies of equal intensity are due to ore mineralization in the Štiavnické vrchy and northern Spišsko-gemerské rudohorie Mts. (its central and southern sections are deficient in Se). Above-average Se concentrations are found also in the Záhorie, Danube and East Slovakian lowlands. The selenium anomalies in these intensively farmed regions, are presumably man-made. Man's influence is exemplified by the Prievdza-Handlová-Nováky area where brown coal is mined and burnt.

A fairly large part of Slovak territory is selenium-deficient due to the absence of its primary and secondary sources.

Se

SELÉN
SELENIUM
mg.kg⁻¹

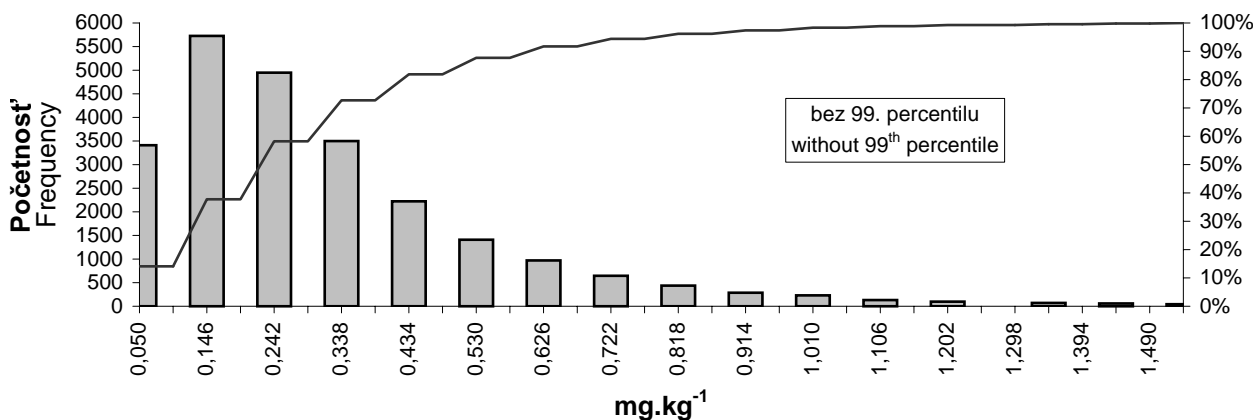
Štatistické parametre

Statistics Parametres

Aritmet. priemer	0,31
Arithmetic mean	
Štandardná odchýlka	0,56
Standard Deviation	
Geometr. priemer	0,20
Geometr. Mean	
Median	0,20
Medián	
Minimum	0,05
Minimum	
Maximum	47,50
Maximum	
25. percentil	0,10
75. percentil	0,40
99. percentil	1,50
Hladina významnosti (95 %)	0,01
Confidence Level (95 %)	

Detekčný limit 0,10
Detection limit

**Počet vzoriek pod
detekčným limitom** 3410
Number of samples below
detection limit



Triedy Classes	Početnosť Frequency	Kumulatívne % Cumulative %	Triedy Classes	Početnosť Frequency	Kumulatívne % Cumulative %
0,050	3410	14,10	0,818	437	96,20
0,098	0	14,10	0,866	0	96,20
0,146	5726	37,77	0,914	287	97,38
0,194	0	37,77	0,962	0	97,38
0,242	4948	58,23	1,010	231	98,34
0,290	0	58,23	1,058	0	98,34
0,338	3498	72,69	1,106	131	98,88
0,386	0	72,69	1,154	0	98,88
0,434	2223	81,88	1,202	97	99,28
0,482	0	81,88	1,250	0	99,28
0,530	1409	87,70	1,298	0	99,28
0,578	0	87,70	1,346	71	99,57
0,626	971	91,72	1,394	0	99,57
0,674	0	91,72	1,442	59	99,82
0,722	646	94,39	1,490	0	99,82
0,770	0	94,39	>1,490	44	100,00

Se

Selén

Selenium

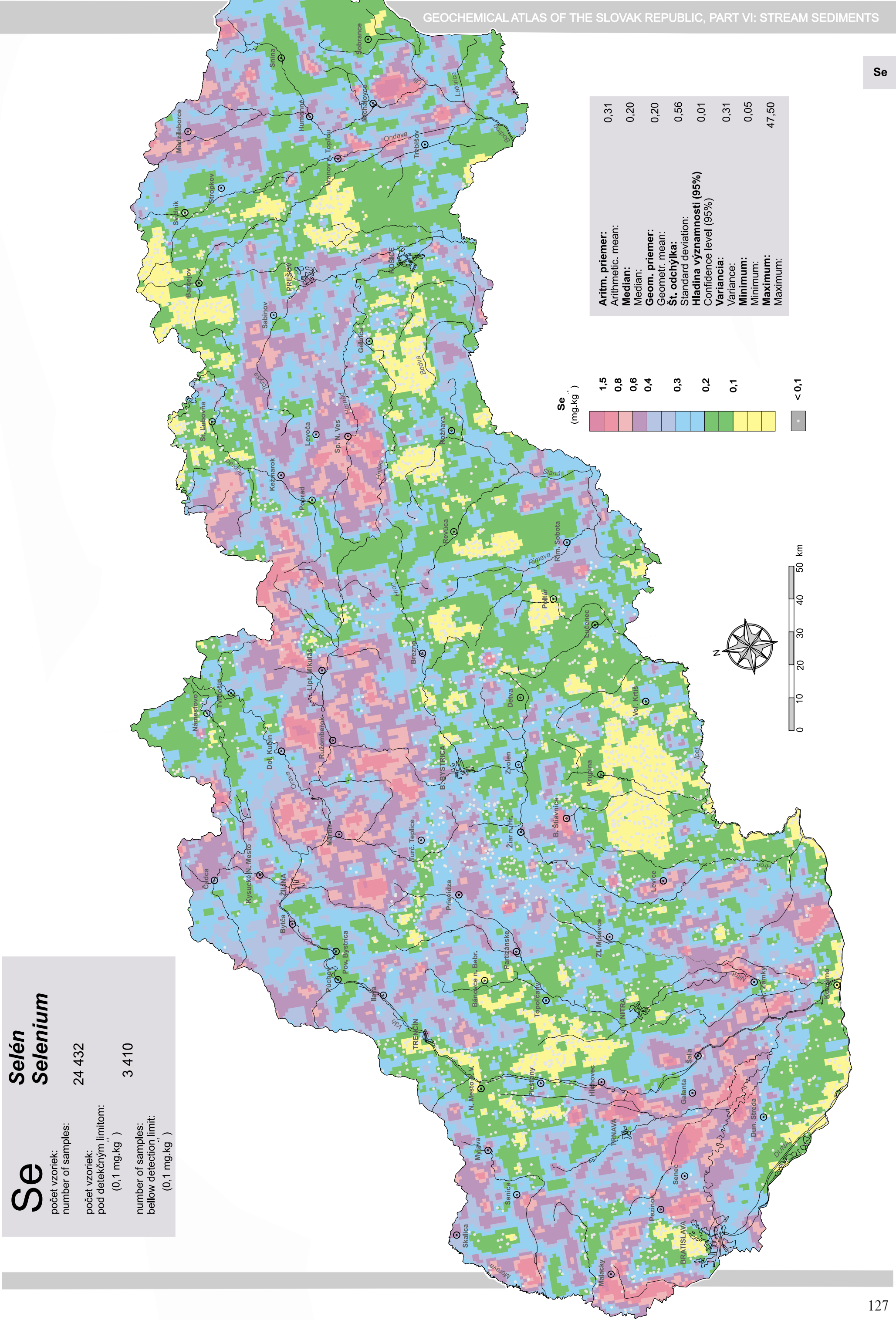
počet vzoriek:
number of samples:

24 432

počet vzoriek:
pod detekčným limitom:
(0,1 mg.kg)

3 410

number of samples:
below detection limit:
(0,1 mg.kg)



Cín (Sn)

(atómová hmotnosť 118,69; atómové číslo 50)

Cín je stopový kovový prvok, ktorý sa v prírodných podmienkach vyskytuje v oxidačnom stupni 4, 0, +2, a najmä +4.

V priebehu magmatických procesov štvormocný cín nahrádza Ti^{4+} a Fe^{3+} v akcesorických mineráloch ako napr. titanit, ilmenit, rutil a magnetit. Koncentruje sa v zvyškových taveninách, pričom možno pozorovať výrazný vzrast jeho obsahu od báziických hornín ku kyslým horninám. V sedimentárnych horninách je obsah cínu primárne určovaný relevantným zastúpením rezistentných minerálov, najmä kasiteritu, titanitu a magnetitu.

Hlavnými minerálmi cínu sú kasiterit a stanín.

V prípade, ak je cín prítomný vo forme oxidu – kasiteritu, čo je bežná podoba jeho vystupovania v riečnych sedimentoch, zvetráva veľmi pomaly. Ak je sekundárneho pôvodu, je viazaný najmä na hydratované oxidy železa a môže sa pomerne ľahko dostávať do roztoku. Zvetrávanie oboch uvedených foriem je intenzívnejšie v kyslých, redukčných podmienkach.

Svetová produkcia cínu je pomerne limitovaná. Cín sa používa na protikoroziu ochranu obalov v potravinárskom priemysle, chemickom, farbiarskom a gumárenskom priemysle. Široké použitie cínu podmieňuje jeho pomerne veľkú antropogénnu dotáciu do životného prostredia.

Priemerný obsah cínu v riečnych sedimentoch Slovenska je $3 \pm 9 \text{ mg.kg}^{-1}$.

Distribúcia cínu je dominantne poznačená pomerne malými rozdielmi jeho obsahu v zdrojových horninách, kde sa priemerný obsah Sn pohybuje okolo hodnoty 2 mg.kg^{-1} . Z uvedeného sa vymykajú granity gemerika s priemerným obsahom až 26 mg.kg^{-1} a mezozoické karbonátové horniny s hodnotami nižšími ako 1 mg.kg^{-1} .

Najväčšia anomália obsahu Sn v riečnych sedimentoch je viazaná na oblasť Spišsko-gemerského rudohoria s výskytmi gemeridných granitov, ktoré navyše obsahujú Sn-W-Mo zrudnenie. Vďaka dobrej migračnej schopnosti cínu má anomália veľký plošný rozsah s koncentráciou 4-14 mg.kg^{-1} a lokálne aj viac.

Anomálie podobného rozsahu, ale plošne menšie, sú viazané na znosové oblasti stredoslovenských neovulkanitov, kde je cín vedľajší prvok v porfýrovo-skarnových medených ložiskách.

Súvislé plochy s koncentráciou cínu 2 mg.kg^{-1} a menej sú typické pre znosové oblasti tvorené mezozoickými karbonátmi.

Lokálne zvýšený obsah cínu nad priemernú hodnotu v oblastiach nížin je spôsobený zrejme jeho antropogénnou distribúciou do životného prostredia.

Tin (Sn)

(atomic weight 118.69; atomic number 50)

Tin is an oxichalcophile element naturally occurring in the oxidation states -4, 0, +2, but mainly +4. During magmatic processes, tetravalent tin substitutes for Ti^{4+} and Fe^{3+} in accessory minerals such as titanite, ilmenite, rutile and magnetite. It concentrates in residual melts, its values rising from basic to acid rocks. The tin content of sedimentary rocks is primarily controlled by the relevant proportion of resistant minerals, mainly cassiterite, titanite and magnetite. Major tin minerals are cassiterite and stannite.

Tin present in the form of the oxide cassiterite (which is a common case in sediments) is very resistant to weathering. Tin of secondary origin is bound largely on hydrous oxides of iron and may be rather easily released into solution. Both these forms of tin are more susceptible to weathering under acid, reducing conditions.

The world tin output is fairly limited. It is used for the production of corrosion-resistant containers in the food, chemical, dye and rubber industries. The extensive use of tin is responsible for its considerable man-made dispersion in the environment.

Slovakia's stream sediments average $3 \pm 9 \text{ mg.kg}^{-1}$ Sn.

The distribution of tin is characterized by fairly small differences in the average contents of source rocks which oscillate around 2 mg.kg^{-1} . The only exception are Gemeric granites averaging as much as 26 mg.kg^{-1} Sn and Mesozoic carbonates whose average contents are below 1 mg.kg^{-1} Sn.

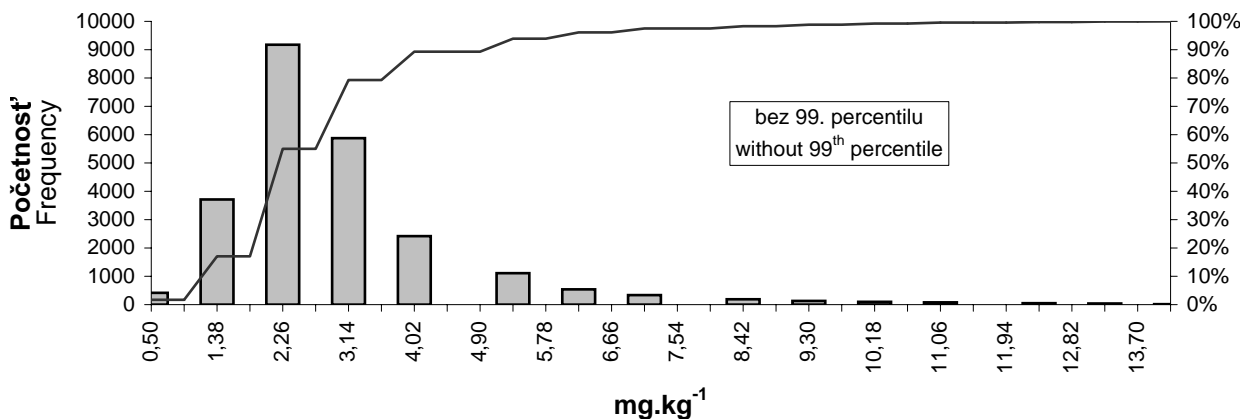
The biggest Sn anomaly is stream sediments occurs in the vicinity of Gemeric granites with Sn-W-Mo occurrences in the Spišsko-gemerské rudohorie. Thanks to tin's high mobility, the anomaly has a large areal extent with values between 4 and 14 mg.kg^{-1} Sn and locally even more.

Anomalies of similar intensity but smaller areal extent are associated with source areas in the Central Slovakian Neovolcanics where tin is a minor element in porphyry-skarn copper deposits.

Continuous areas with tin concentrations below 2 mg.kg^{-1} are typical of source areas underlain by Mesozoic carbonates.

Local above-average tin values in lowlands are presumably man-made.

Sn	
CÍN	
TIN	
mg.kg ⁻¹	
Statistické parametre	
Statistics Parametres	
Aritmet. priemer	3,14
Arithmetic mean	
Štandardná odchýlka	8,87
Standard Deviation	
Geometr. priemer	2,41
Geometr. Mean	
Median	2,00
Medián	
Minimum	0,50
Minimum	
Maximum	734,00
Maximum	
25. percentil	2,00
75. percentil	3,00
99. percentil	14,00
Hladina významnosti (95 %)	0,11
Confidence Level (95 %)	
Detekčný limit	1,00
Detection limit	
Počet vzoriek pod detekčným limitom	415
Number of samples below detection limit	



Triedy	Početnosť	Kumulatívne %	Triedy	Početnosť	Kumulatívne %
Classes	Frequency	Cumulative %	Classes	Frequency	Cumulative %
0,50	415	1,72	7,54	0	97,50
0,94	0	1,72	7,98	0	97,50
1,38	3713	17,07	8,42	189	98,28
1,82	0	17,07	8,86	0	98,28
2,26	9175	55,00	9,30	131	98,82
2,70	0	55,00	9,74	0	98,82
3,14	5877	79,30	10,18	100	99,23
3,58	0	79,30	10,62	0	99,23
4,02	2417	89,29	11,06	79	99,56
4,46	0	89,29	11,50	0	99,56
4,90	0	89,29	11,94	0	99,56
5,34	1111	93,88	12,38	50	99,77
5,78	0	93,88	12,82	0	99,77
6,22	538	96,11	13,26	41	99,94
6,66	0	96,11	13,70	0	99,94
7,10	337	97,50	>13,70	15	100,00



Stroncium (Sr)

(atómová hmotnosť 87,63; atómové číslo 38)

Stroncium je litofilný prvok, ktorý podobne ako beryllium, horčík, vápnik a bárium patrí do skupiny kovov alkalických zemín. V prírodných podmienkach sa vyskytuje v oxidačnom stupni +2.

Počas magmatických procesov sa stroncium oddeľuje v strednom stupni frakcionácie a má tendenciu koncentrovať sa v intermediárnych horninách. Vo forme karbonátov a sulfátov sa Sr vyskytuje aj v hydrotermálnej etape. Špeciálne je koncentrované v magmatických karbonátových horninách (karbonatity). V sedimentárnych horninách vystupuje stroncium vo forme sŕanov a karbonátov a najväčšia koncentrácia sa nachádza vo vápencoch a evaporitoch.

Pri vysokom stupni metamorfózy je stroncium relatívne imobilné. Často sa koncentruje spolu s Ba a Zr v granulitoch.

Hlavnými minerálmi stroncia sú celestín a stroncianit.

V priebehu procesov zvetrávania sú prakticky všetky silikátové minerály so zvýšeným obsahom stroncia rezistentné a naopak, karbonáty pomerne ľahko podliehajú zvetrávaniu. Svetová produkcia stroncia je pomerne nízka, podobne aj jeho technický význam a komerčné využitie. Z toho vyplýva aj nízky stupeň antropogénneho ovplyvnenia životného prostredia. Nebezpečenstvom sú však umelé rádionuklidy stroncia produkované jadrovými elektrárnami a nukleárnymi zbraňami.

Priemerný obsah stroncia v riečnych sedimentoch Slovenska je 148 ± 80 mg.kg⁻¹, pričom prakticky 80 % všetkých hodnôt je nižších ako 175 mg.kg⁻¹.

Distribúcia stroncia v riečnych sedimentoch je v úzkej korelácii s horninovým zložením znosových oblastí.

Z regionálneho pohľadu najvyššia koncentrácia Sr v rozmedzí 229-463 mg.kg⁻¹ je viazaná na znosové oblasti budované mezozoickými vápencami.

V uvedenom koncentračnom rozsahu sú anomálie stroncia charakteristické aj pre oblasti tvorené neovulkanitmi a kryštalnikom jadrových pohorí Západných Karpát. V kryštalniku sa najvyšší obsah vyskytuje menej často. Je viazaný na znosové časti povodí s prevládajúcimi alkalickými bazaltmi (ako príklad možno uviesť Lučeneckú kotlinu).

V regiónoch budovaných paleogénnymi a neogénnymi sedimentmi sa koncentrácia Sr v riečnych sedimentoch pohybuje v pomerne úzkom intervale 98-147 mg.kg⁻¹.

Najnižší obsah stroncia (do 90 mg.kg⁻¹) odráža jeho nízke zastúpenie v zdrojových horninách paleozoika Spišsko-gemerského rudohoria.

Rozsiahla anomália s vysokým obsahom stroncia v oblasti Podunajskej nížiny je zrejme spôsobená sekundárnym vznikom karbonátov z prírodných vôd, čo je podmienené alkalickým charakterom najmä vôd povrchových tokov.

Strontium (Sr)

(atomic weight 87.63; atomic number 38)

Strontium is a lithophile element. Like beryllium, magnesium, calcium and barium, it is an alkali earth. In nature it is found in the oxidation state +2.

During magmatic processes, strontium separates in the middle stage of fractionation and tends to concentrate in intermediate rocks. In the form of carbonates and sulphates, strontium is deposited also in the hydrothermal stage, especially in carbonate rocks of igneous origin (carbonatites). In sedimentary rocks, strontium occurs in sulphates and carbonates, the highest concentrations being in limestones and evaporites.

In high-grade metamorphism, strontium is relatively immobile and often accumulates together with Ba and Zr in granulites. The main strontium minerals are celestite and strontianite.

During weathering, virtually all silicates with an increased strontium content are resistant, whereas carbonates break down readily.

The world strontium output is fairly low, and so are its technological importance, commercial consumption and man-made environmental contamination. Strontium radionuclides produced in nuclear power plants and nuclear weapons, however, pose an environmental threat.

The average strontium content of stream sediments in Slovakia amounts to 148 ± 80 mg.kg⁻¹, roughly 80 % of all samples containing less than 175 mg.kg⁻¹ Sr.

The distribution of strontium in stream sediments shows a close correlation with the composition of source areas.

The highest Sr values of regional extent ranging between 229 and 463 mg.kg⁻¹ are associated with source areas underlain by Mesozoic limestones.

Strontium anomalies with similar values occur also in the Neovolcanic mountains and the crystalline units of the Western Carpathian core mountains. The highest Sr levels in the crystalline units are rather rare and are bound to source areas dominated by alkali basalts (e.g. Lučenec Basin).

In regions occupied by Paleogene and Neogene sediments, the Sr contents of stream sediments vary within a fairly narrow range of 98 - 147 mg.kg⁻¹.

The lowest strontium concentrations (up to 90 mg.kg⁻¹) reflect its low contents in source rocks in the Spišsko-gemerské rudohorie.

An extensive anomaly with a high Sr content in the Danube Lowland is probably due to the deposition of secondary carbonates from natural waters thanks to the alkaline character of waters, notably surface water courses.

Sr

STRONCIUM
STRONTIUM
mg.kg⁻¹

Štatistické parametre

Statistics Parametres

Aritmet. priemer 148,16

Arithmetic mean

Štandardná odchýlka 80,10

Standard Deviation

Geometr. priemer 134,63

Geometr. Mean

Median 127,00

Medián

Minimum 10,00

Minimum

Maximum 2490,00

Maximum

25. percentil 102,00

75. percentil 170,00

99. percentil 463,00

Hladina významnosti (95 %) 1,00

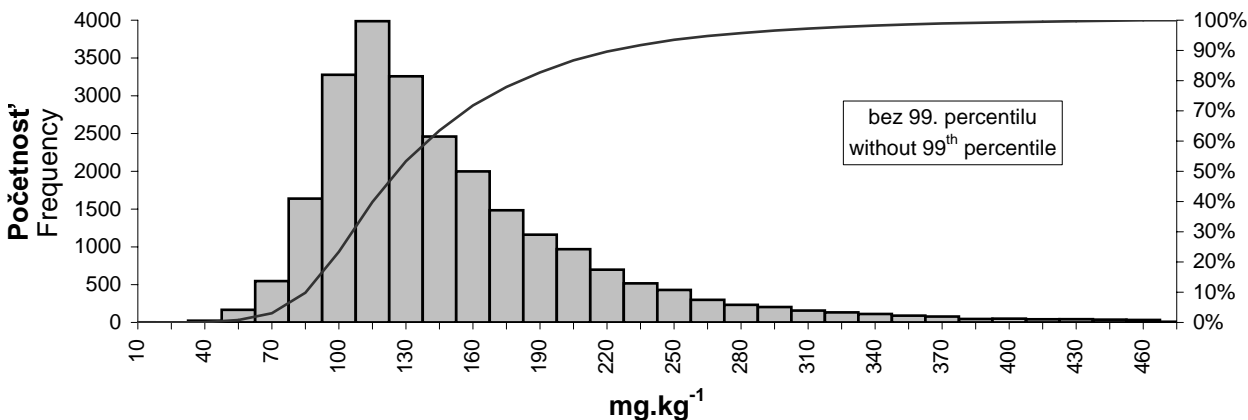
Confidence Level (95 %)

Detekčný limit 20,00

Detection limit

Počet vzoriek pod detekčným limitom 2

Number of samples below detection limit



Triedy	Početnosť	Kumulatívne %	Triedy	Početnosť	Kumulatívne %
Classes	Frequency	Cumulative %	Classes	Frequency	Cumulative %
10	2	0,01	250	430	93,53
25	1	0,01	265	299	94,76
40	23	0,11	280	233	95,72
55	167	0,80	295	204	96,57
70	547	3,06	310	157	97,22
85	1639	9,84	325	133	97,77
100	3278	23,39	340	112	98,23
115	3987	39,87	355	90	98,60
130	3258	53,34	370	78	98,92
145	2460	63,51	385	46	99,12
160	1999	71,78	400	50	99,32
175	1485	77,91	415	42	99,50
190	1162	82,72	430	43	99,67
205	969	86,72	445	37	99,83
220	698	89,61	460	33	99,96
235	517	91,75	>460	9	100,00

Sr

počet vzoriek:
number of samples:

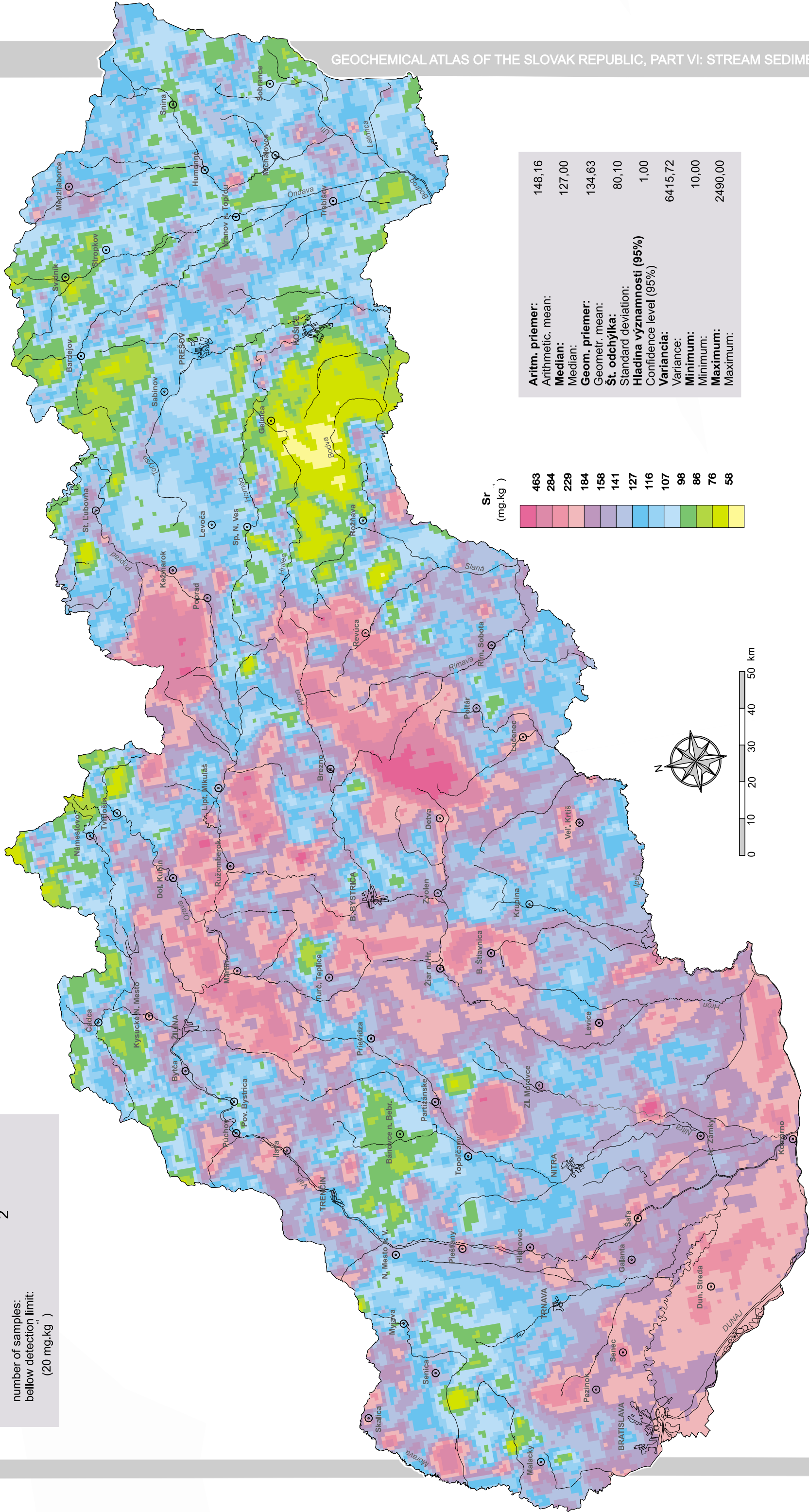
24 432

Strontium
Strontium

počet vzoriek:
pod detekčným limitom:
(20 mg.kg⁻¹)

2

number of samples:
below detection limit:
(20 mg.kg⁻¹)



Titán (Ti)

(atómová hmotnosť 47,90; atómové číslo 22)

Titán je kovový litofilný stopový prvok, ktorý sa v prírodných podmienkach vyskytuje v oxidačnom stupni +2, +3, a najmä +4.

Počas procesov diferenciácie magmy sa titán koncentruje pri kryštalizácii gabroidných hornín v jej skoršom štádiu. Okrem svojich typických minerálnych fáz sa akumuluje v mafických mineráloch, v ktorých nahrádza železo a hliník.

Titán je počas metamorfných procesov pomerne imobilný. Môže však byť mobilizovaný a koncentrovaný v amfiboloch počas retrográdnej metamorfózy.

V sedimentárnych horninách je obsah titánu kontrolovaný prítomnosťou detritických oxidov, ílových minerálov a diagenetických fáz, ako je napr. anatas.

Hlavnými minerálmi titánu sú ilmenit, rutil, anatas a titanit.

V procesoch zvetrávania sú minerály titánu stabilné, a preto sa v riečnych sedimentoch vyskytujú najmä vo frakcii ťažkých minerálov ako rutil, ilmenit a titanit. Titán viazaný v Fe-Mg silikátoch sa dostáva do roztoku, ale jeho mobilita je obmedzená sorpciou na ílových mineráloch.

Titán má pomerne limitovanú metalurgickú aplikáciu, okrem toho sa používa najmä ako pigment pri výrobe farbív.

Vzhľadom na pomerne vysokú koncentráciu v zemskej kôre je jeho antropogénna distribúcia do životného prostredia málo významná.

Priemerný obsah titánu v riečnych sedimentoch Slovenska je $4\,743 \pm 1\,935 \text{ mg.kg}^{-1}$. Je to hodnota nižšia ako priemer pre kontinentálnu časť zemskej kôry.

Distribúcia titánu v riečnych sedimentoch do veľkej miery rešpektuje jeho obsah v zdrojových horninových litotypochoch a je podobná distribúcii železa a vanádu.

Anomálie s najvyšším obsahom Ti v rozpätí 5 070-1 186 mg.kg^{-1} sa vyskytujú v oblastiach budovaných neovulkanickými horninami, v ktorých obsah titánu klesá od bazických typov smerom ku kyslejším typom, pričom majú prakticky najvyšší priemerný obsah tohto prvku. Z tohto hľadiska sú anomálie s podobným intervalom koncentrácie viazané aj na znosové oblasti, tvorené najmä intermediárnymi a bazickými metavulkanitmi paleozoika (najmä v Spišsko-gemerskom rudohorí). Tu je obsah titánu ešte lokálne zvýšený V-Mo-Cu ložiskami a výskytni. Podobne je to aj v Nízkych Tatrách, kde sa na viacerých lokalitách vyskytuje niklonosná mineralizácia.

Anomálie v rozmedzí priemerných hodnôt titánu sú charakteristické pre sedimenty vonkajšieho flyšového pásma, kde v ílovcoch aj pieskovcoch má Ti približne rovnaké zastúpenie.

Najnižší obsah Ti v riečnych sedimentoch (pod 3 920 mg.kg^{-1}) je v znosových oblastiach budovaných mezozoickými karbonátmi a podobne v Podunajskej a Záhorskej nížine, kde absentujú znosové oblasti so zvýšeným obsahom titánu.

Titanium (Ti)

(atomic weight 47.90; atomic number 22)

Titanium is a metallic, lithophile trace element naturally occurring in the oxidation states +2, +3, but mainly +4.

In the process of magmatic differentiation, titanium concentrates in the early stage during the crystallization of gabbroid rocks. Apart from distinct minerals of its own, titanium is enriched also in mafic minerals in which it substitutes for iron and aluminium.

Titanium is fairly immobile during metamorphic processes. Nevertheless, it can be mobilized and concentrated in amphiboles during retrograde metamorphism.

Titanium contents in sedimentary rocks are controlled by the presence of dendritic oxides, clay minerals and diagenetic phases such as anatase.

The main titanium minerals are ilmenite, rutile, anatase and titanite.

During weathering, titanium minerals are stable and therefore in stream sediments are found mostly in the heavy-mineral fraction as rutile, ilmenite and titanite. Titanium from Fe-Mg silicates enters solution, but its mobility is restricted by adsorption on clay minerals.

In addition to a rather limited application in smelting, titanium is used mainly in the manufacture of dyes.

Because of its fairly high crustal abundance, man-made titanium contamination of the environment is of little importance.

The average titanium content of stream sediments in Slovakia is $4,743 \pm 1,935 \text{ mg.kg}^{-1}$, less than the average abundance in the continental earth's crust.

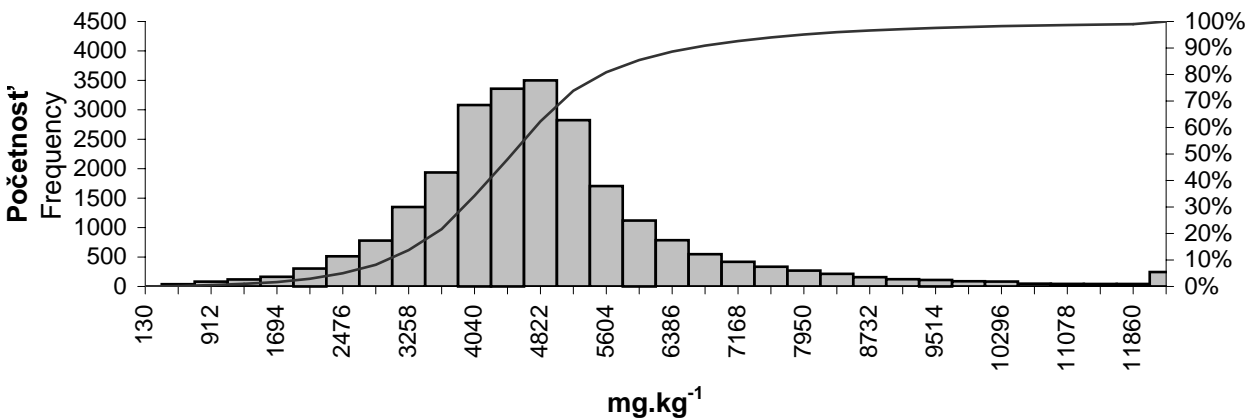
The distribution of titanium in stream sediments closely corresponds to its concentrations in source lithotypes and resembles those of iron and vanadium.

The highest Ti anomalies ranging between 1,186 and 5,070 mg.kg^{-1} occur in areas underlain by Neogene volcanics. Their titanium values are higher than in any other rock type in Slovakia and fall from basic to acid types. For this reason, further anomalies with the above Ti concentrations are associated with source areas dominated by intermediate and basic metavolcanics of Paleozoic age, notably in the Spišsko-gemerské rudohorie Mts. The titanium levels here are further enhanced in the vicinity of V-Mo-Cu deposits and occurrences. This is the case also in the Nízke Tatry Mts. with several occurrences of nickel mineralization.

Anomalies oscillating around the average titanium levels are characteristic of sediments of the Outer Flysch belt where Ti contents in sandstones and claystones are roughly equal.

The lowest Ti contents in stream sediments (below 3,920 mg.kg^{-1}) have been located in source areas made up of Mesozoic carbonates as well as in the Danube and Záhorie Lowlands which completely lack source areas with increased Ti contents.

Ti	
TITAN TITANIUM mg.kg ⁻¹	
Statistické parametre Statistics Parametres	
Aritmet. priemer Arithmetic mean	4743,17
Štandardná odchýlka Standard Deviation	1934,86
Geometr. priemer Geometr. Mean	4428,9
Median Medián	4490,00
Minimum Minimum	130,00
Maximum Maximum	58680,00
25. percentil	3760,00
75. percentil	5260,00
99. percentil	11867,60
Hladina významnosti (95 %) Confidence Level (95 %)	24,26
Detekčný limit Detection limit	100,00
Počet vzoriek pod detekčným limitom Number of samples below detection limit	0



Triedy Classes	Početnosť Frequency	Kumulatívne % Cumulative %	Triedy Classes	Početnosť Frequency	Kumulatívne % Cumulative %
130	1	0,00	6386	786	89,55
521	39	0,17	6777	548	91,82
912	82	0,50	7168	418	93,55
1303	119	1,00	7559	335	94,93
1694	164	1,67	7950	270	96,05
2085	304	2,93	8341	214	96,93
2476	512	5,05	8732	158	97,59
2867	779	8,27	9123	123	98,09
3258	1350	13,85	9514	110	98,55
3649	1936	21,85	9905	88	98,91
4040	3081	34,59	10296	84	99,26
4431	3358	48,47	10687	48	99,46
4822	3500	62,94	11078	44	99,64
5213	2825	74,62	11469	43	99,82
5604	1705	81,67	11860	43	100,00
5995	1120	86,30	>11860	1	100,00

Ti

počet vzoriek:
number of samples:

24 432

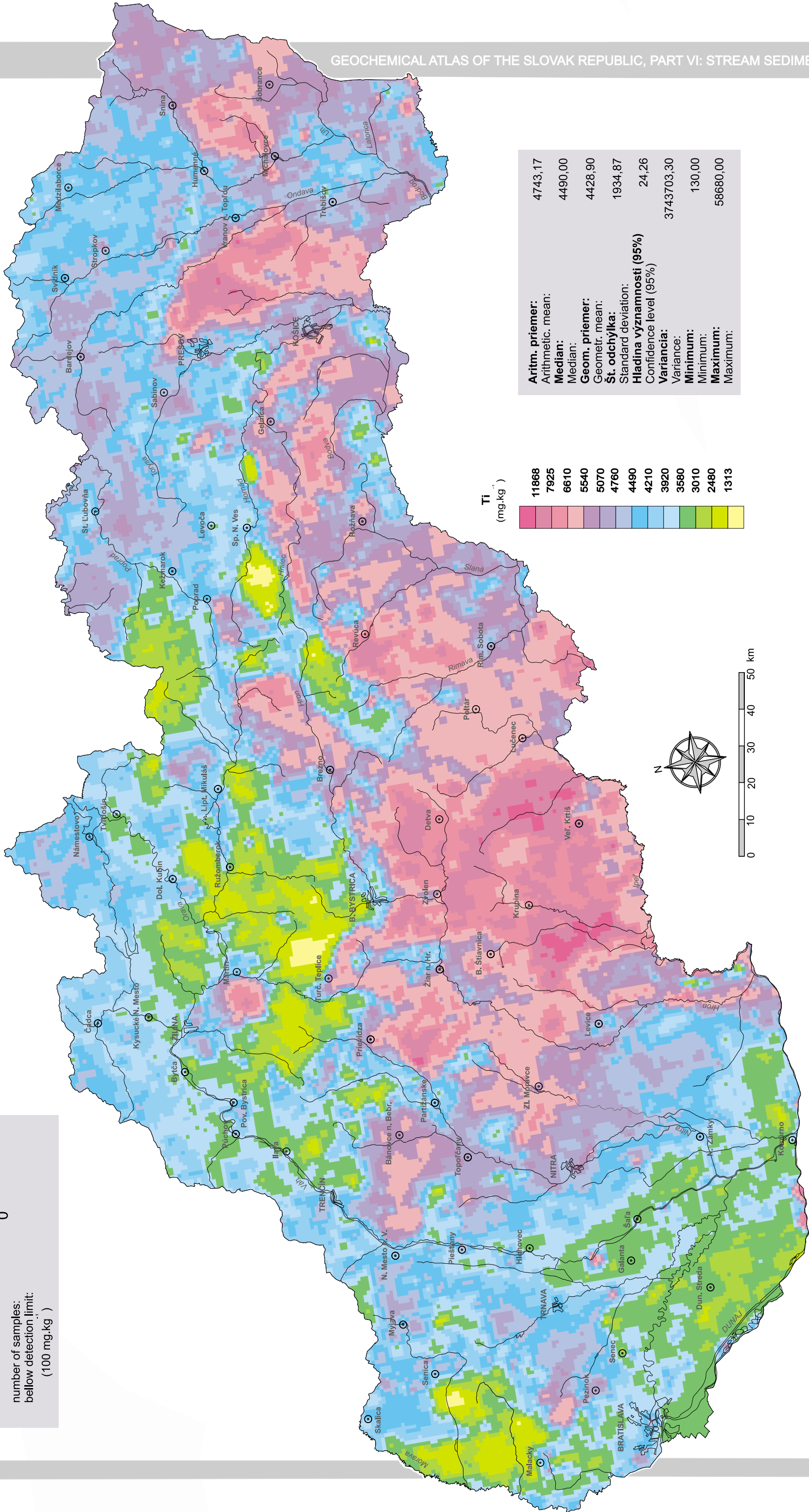
počet vzoriek:
pod detekčným limitom:
(100 mg.kg)

0

number of samples:
below detection limit:
(100 mg.kg)

Titán

Titanium



Ti

Vanád (V)

(atómová hmotnosť 50,95; atómové číslo)

Vanád je výrazne litofilný prvok, ktorý sa v prírodnom stave vyskytuje v oxidačnom stupni +2, +4, a najmä +3 a +5. Trojmocný ión vanádu má podobné vlastnosti ako trojmocný ión železa.

V priebehu magmatickej diferenciácie sa oddeľuje zo silikátovej taveniny v skoršom štádiu, pri kryštalizácii mafických hornín. V ultrabázických horninách koncentrácia vanádu závisí od obsahu minerálov, ako sú napr. Fe-Ti-Cr oxidy a pyroxény. Všeobecne počas metamorfnych procesov je vanád imobilný prvok. Obsah vanádu v sedimentárnych horninách je primárne kontrolovaný výskytom Fe oxidov, ílových minerálov, hydratovaných oxidov Fe a Mn a organickou hmotou. Najvyšší obsah V zo sedimentárnych hornín majú čierne bridlice.

Hlavnými minerálmi vanádu sú coulsonit, vanadinit, descloizit a karnotit.

Mafické minerály, ktoré majú vyšší obsah vanádu, pomerne ľahko zvetrávajú. V riečnych sedimentoch sa vanád vyskytuje ako pomerne rezistentný (Fe oxidy, Fe-Mg silikáty) a ako fáza sorbovaná na organickej hmote, hydratovaných Fe a Mn oxidoch a ílových mineráloch. Mobilita vanádu narastá v oxidačnom prostredí (konverzia V⁴⁺ na V⁵⁺).

Celková svetová produkcia vanádu je pomerne nízka. Vanád sa používa najmä v oceliarskom priemysle. Jeho antropogénna distribúcia v životnom prostredí je obmedzená, s výnimkou spaľovania ropných produktov.

Priemerný obsah vanádu v riečnych sedimentoch Slovenska má hodnotu 75 ± 37 mg.kg⁻¹, pričom približne 90 % všetkých stanovených hodnôt koncentrácie je do 100 mg.kg⁻¹.

Distribúcia vanádu má podobný charakter ako v prípade železa, hliníka, kobaltu a titánu, čo všeobecne vyplýva z ich podobných geochemických vlastností (hlavne Fe), a najmä správania počas procesov zvetrávania a pri procesoch koncentrácie v riečnych sedimentoch. Distribúcia vanádu je v dobrej zhode s litológiou.

Plošne aj obsahovo najväčšie anomálie (90-210 mg.kg⁻¹) sú charakteristické pre riečne sedimenty v znosových oblastiach tvorených neovulkanitmi a intermediárnymi až bazickými metavulkanickými horninami paleozoika v Spišsko-gemerskom rudohorí. V podobnom koncentračnom rozsahu je vanád zastúpený aj v nížinných oblastiach, najmä vo Východoslovenskej nížine, kde sa akumuluje najmä vplyvom zvýšeného obsahu organickej hmoty.

V znosových územiach tvorených paleogénnymi sedimentmi je koncentrácia závislá od podielu ílovcov (tvorí anomálie s vysokými hodnotami) a všeobecne sa pohybuje okolo priemernej hodnoty.

Hodnoty obsahu vanádu v riečnych sedimentoch do 45 mg.kg⁻¹ sú typické pre povodia tvorené v prevažnej miere karbonátovými horninami.

Vanadium (V)

(atomic weight 50.95; atomic number)

Vanadium is a clearly lithophile element which occurs in nature in the oxidation states +2, +4, but mainly +3 and +5. A trivalent vanadium ion has properties similar to those of the ion of ferric iron.

In the process of magmatic differentiation, vanadium separates from a silicate melt in the early stage, during the crystallization of basic rocks. The concentration of vanadium in ultrabasic rocks depends on their content of minerals like Fe-Ti-Cr oxides and pyroxenes. In general, vanadium is immobile during metamorphic processes. The vanadium content of sedimentary rocks is primarily controlled by the presence of iron oxides, clay minerals, hydrous oxides of Fe and Mn as well as organic matter. Among sedimentary rocks, the highest vanadium levels occur in black shales. The main vanadium minerals include coulsonite, vanadinite, descloisite and carnotite.

Basic minerals, which are richer in vanadium, break down readily during weathering. In stream sediments, vanadium occurs either in resistant minerals (Fe oxides, Fe-Mg silicates) or in phases adsorbed on organic matter, hydrous oxides of Fe and Mn and clay minerals. Vanadium mobility increases in an oxidizing environment (V⁴⁺ is converted into V⁵⁺).

The total world vanadium output is fairly low. The majority of vanadium is used in the steel industry. Its man-made distribution in the environment is limited except for burning of petroleum products.

The average vanadium content of stream sediments in Slovakia is 75 ± 37 mg.kg⁻¹, approximately 90 % of the analysed samples containing less than 100 mg.kg⁻¹ V.

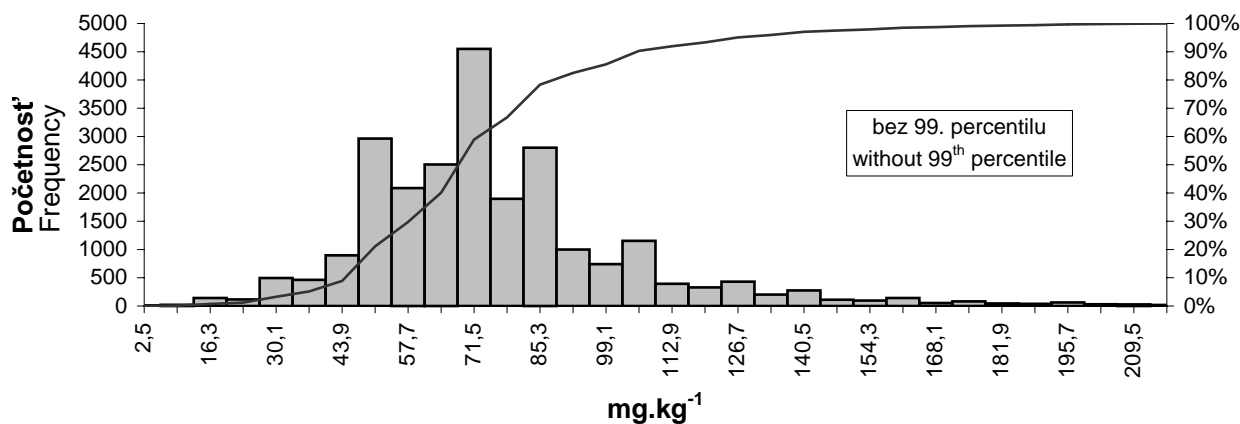
The distribution of vanadium resembles those of iron, aluminium, cobalt and titanium which generally have similar geochemical properties (mainly Fe), notably behaviour during weathering and concentration in stream sediments. The vanadium distribution closely corresponds to lithology.

The highest and most extensive anomalies (90 - 210 mg.kg⁻¹ V) characterize stream sediments from source areas dominated by Neogene volcanics and intermediate and basic Paleozoic metavolcanics of the Spišsko-gemerské rudohorie. Anomalies with similar V concentrations are situated also in low-lying areas, chiefly in the East Slovakian Lowland where the element is adsorbed on abundant organic matter.

In source areas underlain by Paleogene sediments, V concentrations depend on the proportion of claystones (which give rise to V highs) and generally oscillate around the average level.

Vanadium values in stream sediments below 45 mg.kg⁻¹ are typical of carbonate-dominated drainage basins.

V	
VANÁD VANADIUM mg.kg ⁻¹	
Statistické parametre Statistics Parametres	
Aritmet. priemer Arithmetic mean	74,59
Štandardná odchýlka Standard Deviation	36,39
Geometr. priemer Geometr. Mean	68,27
Median Medián	70,00
Minimum Minimum	2,5
Maximum Maximum	810,00
25. percentil	55,00
75. percentil	85,00
99. percentil	210,00
Hladina významnosti (95 %) Confidence Level (95 %)	0,46
Detekčný limit Detection limit	5,00
Počet vzoriek pod detekčným limitom Number of samples below detection limit	11



Triedy Classes	Početnosť Frequency	Kumulatívne % Cumulative %	Triedy Classes	Početnosť Frequency	Kumulatívne % Cumulative %
2,5	11	0,04	112,9	393	91,95
9,4	22	0,14	119,8	329	93,31
16,3	142	0,72	126,7	431	95,09
23,2	117	1,21	133,6	202	95,92
30,1	495	3,25	140,5	276	97,06
37,0	463	5,17	147,4	111	97,52
43,9	897	8,88	154,3	96	97,92
50,8	2963	21,13	161,2	142	98,51
57,7	2087	29,75	168,1	53	98,73
64,6	2505	40,11	175,0	82	99,07
71,5	4551	58,93	181,9	46	99,26
78,4	1897	66,77	188,8	39	99,42
85,3	2802	78,35	195,7	63	99,68
92,2	1000	82,49	202,6	31	99,81
99,1	741	85,55	209,5	28	99,92
106,0	1154	90,32	>209,5	19	100,00

V

Vanád

Vanadium

počet vzoriek:
number of samples:

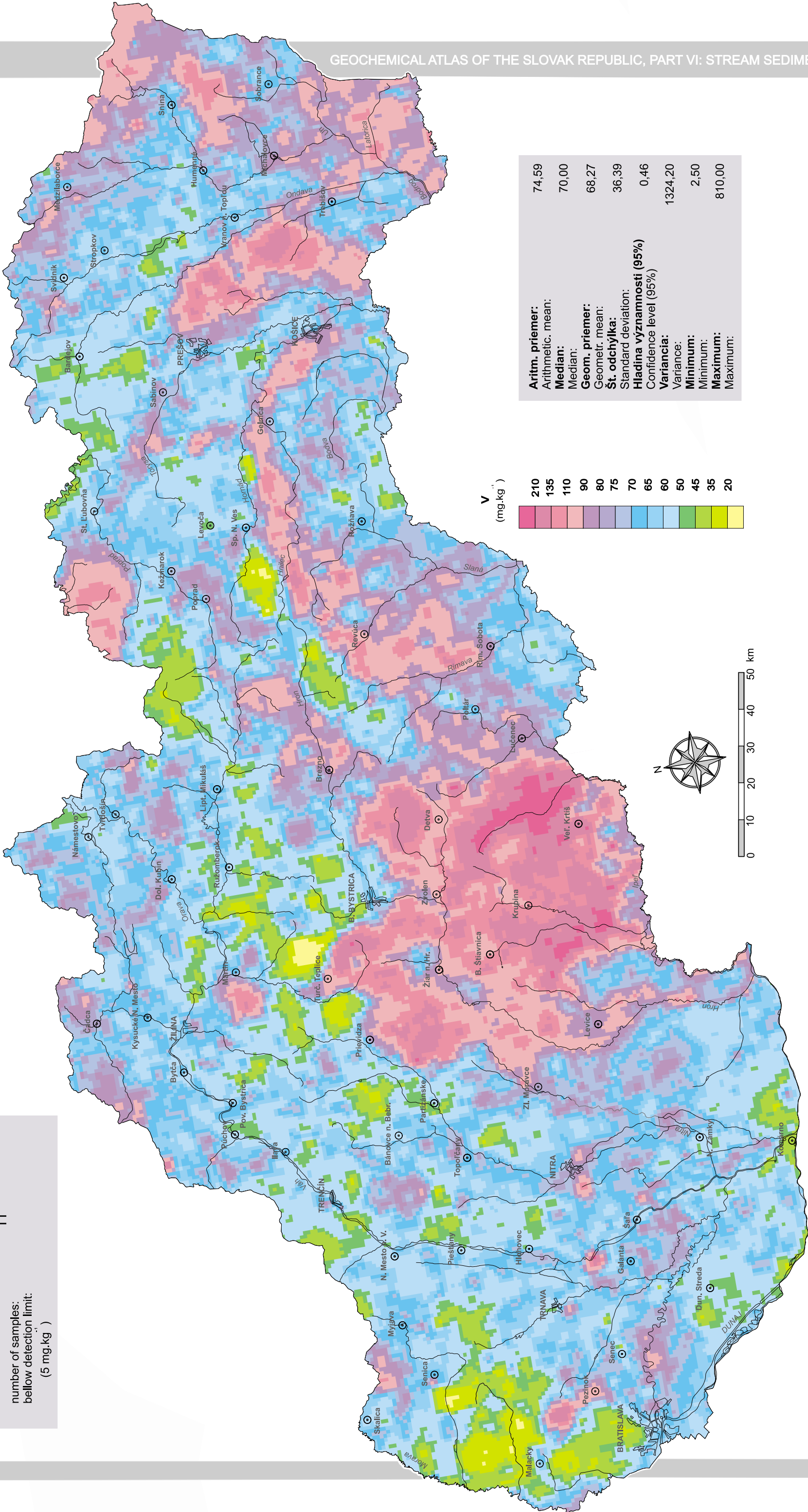
24 432

počet vzoriek:
pod detekčným limitom:
(5 mg.kg⁻¹)

11

number of samples:
below detection limit:
(5 mg.kg⁻¹)

V



Volfrám (W)

(atómová hmotnosť 183,86; atómové číslo 74)

Volfrám je litofilný kovový prvok, ktorý sa v prírodných podmienkach vyskytuje v oxidačnom stupni +2, +3, +4, +5, a najmä +6. Geochemicky patrí do skupiny molybdénu spolu s réniom. Rozdiel v obsahu volfrámu v rozličných horninových typoch je pomerne malý. V priebehu procesov magmatickej diferenciácie sa volfrám koncentruje v neskorších etapách v hornej časti zemskej kôry.

Hlavnými minerálmi volfrámu sú scheelit a volframit.

Minerály volfrámu sú odolné proti zvetrávaniu a akumulujú sa spolu s ostatnými ťažkými minerálmi. V rozpustnej forme sa zráža so železom a vápnikom, resp. tvorí koloidy, ktoré sú následne sorbované na flových mineráloch alebo hydratovaných oxidoch železa.

Svetová produkcia volfrámu je pomerne nízka. Volfrám sa používa najmä v oceliarskom priemysle. Jeho antropogénna distribúcia do životného prostredia sa považuje za nízku. Priemerná hodnota obsahu volfrámu v riečnych sedimentoch Slovenska je $2,7 \pm 4 \text{ mg.kg}^{-1}$. Uvedená koncentrácia je však skôr nadhodnotený odhad, pretože takmer 96% hodnôt je pod detekčným limitom, ktorý je pre aplikovanú analytickú metódu 5 mg.kg^{-1} a na výpočet bola použitá jeho polovičná hodnota. Z tohto dôvodu bola zostavená iba bodová monoprvková mapa a jeho regionálnu plošnú distribúciu nemožno vyjadriť.

Z rozloženia reálnej koncentrácie volfrámu možno usúdiť, že jeho obsah v horninových litotypoch je veľmi úzky (menej ako 5 mg.kg^{-1}) a korelovať ho možno iba s ložiskovými akumuláciami, resp. výskytmi rudnej mineralizácie.

Najkonkrétnejšia kumulovaná bodová anomália je viazaná na W-Mo ložisko v Rochovciach. Jej kontrastnosť sa potvrdila aj v prírodných vodách pri prospekčných prácach v tejto oblasti.

Menej kontrastný je výskyt bodových anomálií v oblasti Jasenia, Dúbravy a iných lokalít so zlato-scheelitovými výskytmi v kryštaliniku tatrika. Tieto anomálie sa nachádzajú aj v kryštalických bridliciach tatrika a veporika s výskytmi scheelitu a kovonosných bridlíc. Prejavy anomálnej koncentrácie W v riečnych sedimentoch do 10 mg.kg^{-1} sú viazané na povodia s Sn-W-Mo výskytmi v granitoch gemerika.

V oblasti stredoslovenských neovulkanitov je zvýšený obsah volfrámu viazaný na magnetitové skarny a polymetalické ložiská v Štiavnických vrchoch. Tu je aj predpoklad vstupu W antropogénnou cestou do prostredia z hald a úpravní ťažených medených surovín. Podobne možno uvažovať o anomáliách s hodnotami do 10 mg.kg^{-1} , ktoré sú sústredené okolo priemyselných centier na Považí, v okolí Čadce a v oblasti Bratislavy.

Tungsten (W)

(atomic weight 183.86; atomic number 74)

Tungsten is a lithophile metallic element naturally occurring in the oxidation states +2, +3, +4, +5, but mainly +6.

Geochemically, tungsten along with rhenium belong to the molybdenum group. Differences in the tungsten contents of various rock types are fairly small.

During magmatic differentiation, tungsten tends to concentrate in the later stages and in the upper layer of the earth's crust. The main tungsten minerals are scheelite and wolframite.

Tungsten minerals are weathering-resistant and accumulate together with the other heavy minerals. Tungsten in a soluble form precipitates with iron and calcium or forms colloidal particles that are subsequently adsorbed on clay minerals or hydrous oxides of iron.

Tungsten is used principally in the steel industry, but its world output is fairly low. Its man-made distribution in the environment is considered low.

The average tungsten content of stream sediments in Slovakia is $2.7 \pm 4 \text{ mg.kg}^{-1}$. These contents, however, are probably overestimated as nearly 96 % of analyses yielded results below the detection limit of the analytical method used ($5 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ W}$) and therefore in the calculations such samples were assigned one half of the detection limit. Since data were inadequate to express tungsten's regional areal distribution, only a point single-element map has been compiled.

The distribution of the real concentrations of tungsten suggests that its contents in respective rock types vary within an extremely narrow interval (below $5 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ W}$) and can be correlated only with occurrences of ore mineralization.

The most conspicuous cumulative point anomaly is associated with the Rochovce W-Mo deposit. It has been confirmed also in natural waters by prospecting works in this area.

Point anomalies at Jasenie, Dúbrava and in other gold-scheelite occurrences in the crystalline unit of the Tatricum are less pronounced. Similar anomalies are situated in crystalline schists of the Tatricum and Veporicum with occurrences of scheelite and metalliferous schists. Anomalous W concentrations in stream sediments of up to 10 mg.kg^{-1} occur in basins with Sn-W-Mo occurrences in Gemeric granites.

Increased tungsten contents in the Central Slovakian Neovolcanics are bound to magnetite skarns and base-metal deposits in the Štiavnické vrchy Mts. W from copper-ore-dressing plants and dumps in this region is assumed to contaminate the environment. Anomalies reaching up to $10 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ W}$ in the vicinity of industrial centres and in the Bratislava area are supposedly man-made, too.

W

VOLFRAM
TUNGSTEN
mg,kg-1

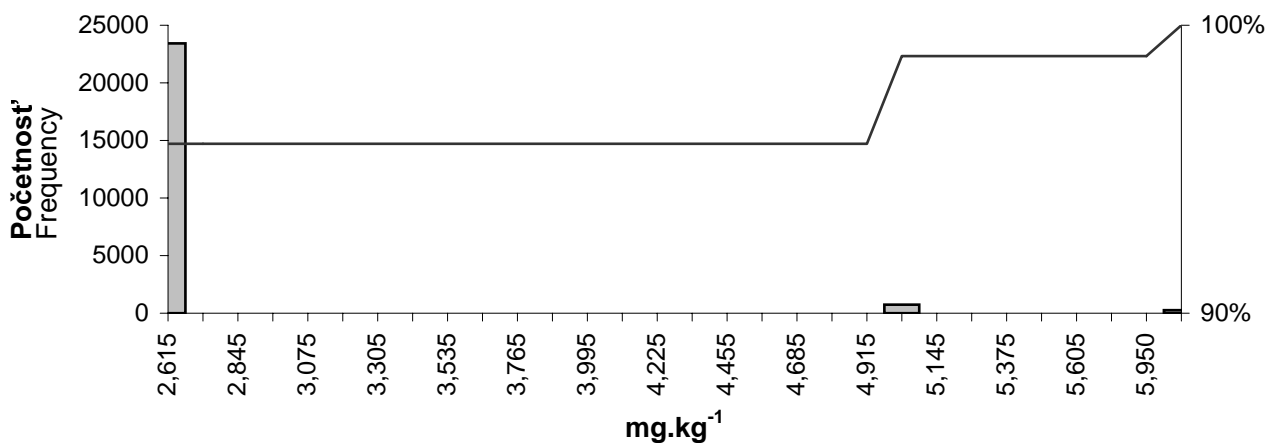
Štatistické parametre Statistics Parametres	
Aritmet. priemer Arithmetic mean	2,76
Štandardná odchýlka Standard Deviation	3,79
Geometr. priemer Geometr. Mean	2,60
Median Medián	2,50
Minimum Minimum	2,50
Maximum Maximum	400,00
25. percentil	2,50
75. percentil	2,50
99. percentil	6,00
Hladina významnosti (95 %) Confidence Level (95 %)	0,05

Detekčný limit
Detection limit

5,00

**Počet vzoriek pod
detekčným limitom**
Number of samples below
detection limit

23426



Triedy Classes	Početnosť Frequency	Kumulatívne % Cumulative %	Triedy Classes	Početnosť Frequency	Kumulatívne % Cumulative %
2,615	23426	95,88	4,340	0	95,88
2,730	0	95,88	4,455	0	95,88
2,845	0	95,88	4,570	0	95,88
2,960	0	95,88	4,685	0	95,88
3,075	0	95,88	4,800	0	95,88
3,190	0	95,88	4,915	0	95,88
3,305	0	95,88	5,030	744	98,93
3,420	0	95,88	5,145	0	98,93
3,535	0	95,88	5,260	0	98,93
3,650	0	95,88	5,375	0	98,93
3,765	0	95,88	5,490	0	98,93
3,880	0	95,88	5,605	0	98,93
3,995	0	95,88	5,720	0	98,93
4,110	0	95,88	5,950	0	98,93
4,225	0	95,88	>5,950	262	100,00

W

Volfrám

Tungsten

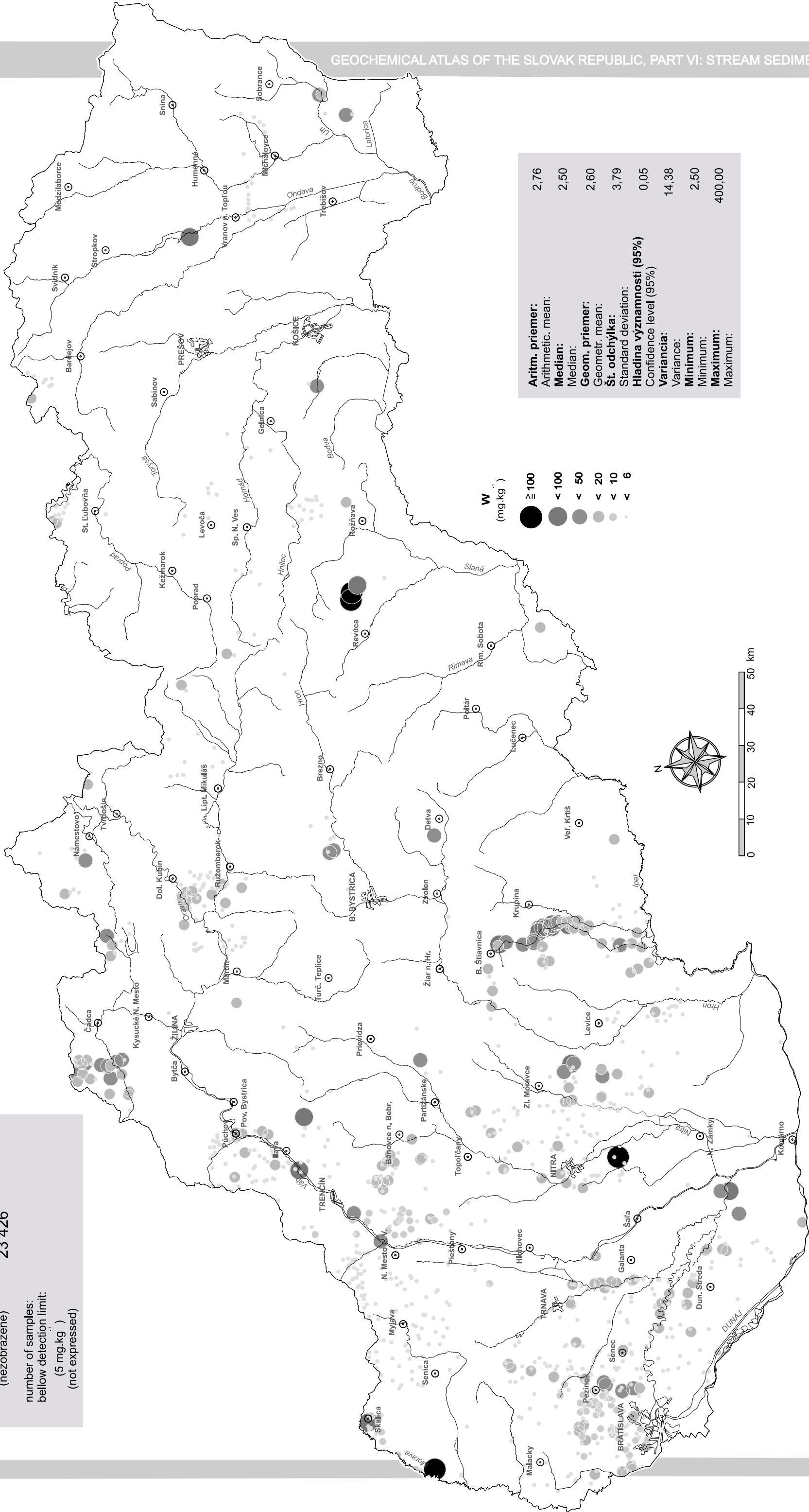
počet vzoriek:
number of samples:

24 432

počet vzoriek:
pod detekčným limitom:
(5 mg.kg⁻¹)
(nezobrazené)

23 426

number of samples:
below detection limit:
(5 mg.kg⁻¹)
(not expressed)



W

Yttrium (Y)

(atómová hmotnosť 88,9059; atómové číslo 39)

Yttrium je litofilný kovový prvok, ktorý sa v prírodných podmienkach vyskytuje v oxidačnom stupni +3. Svojimi geochemickými vlastnosťami sa podobá na lantanoidy a vápnik. V konečnom štádiu diferenciácie magmy Y podobne ako prvky alkalických kovov sa koncentruje v pegmatitoch a hydrotermálnych formáciách. V priebehu metamorfných procesov je yttrium pomerne imobilný prvok. V sedimentárnych horninách koncentráciu Y určuje výskyt ťažkých minerálov, ako sú zirkón, xenotím a granát. V niektorých prípadoch môže byť Y v sedimentoch viazané na organické zlúčeniny a charakteristická je jeho prítomnosť v karbonátoch.

Najtypickejším minerálom yttria je xenotím.

Počas procesov zvetrávania má yttrium malú mobilitu. V riečnych sedimentoch je prítomné najmä v akcesorických mineráloch – xenotíme, granáte, apatite, monazite a zirkóne, ktoré sú rezistentné proti zvetrávaniu.

Svetová produkcia yttria je nízka. Yttrium sa získava ako vedľajší produkt pri ťažbe ložísk monazitu a zirkónu. Najčastejšie sa používa v elektrotechnickom priemysle.

Antropogénna distribúcia yttria do životného prostredia sa všeobecne považuje za nízku. Priemerný obsah yttria v riečnych sedimentoch Slovenska je $28 \pm 10 \text{ mg.kg}^{-1}$. Vzhľadom na jeho geochemické vlastnosti sa jeho distribúcia podobá na rubídium a céz. V podmienkach riečnych sedimentov je jeho distribúcia podobná hliníku vzhľadom na jeho výskyt vo forme alumosilikátov.

Distribúcia yttria je v dobrej korelácii s litológiou najmä v znosových oblastiach budovaných kryštalinikom jadrových pohorí, neovulkanitmi a metamorfovanými horninami.

Najrozsiahlejšia anomália yttria v rozsahu 36-57 mg.kg^{-1} je viazaná na oblasť Spišsko-gemerského rudohoria, Nízkych Tatier a stredoslovenských neovulkanitov.

Charakteristický je obsah yttria v pomerne úzkom koncentračnom rozsahu (16-21 mg.kg^{-1}) v povodiach budovaných mezozoickými karbonátovými horninami.

Vzhľadom na podobné geochemické vlastnosti yttria a vápnika môžeme dať do súvisu jeho distribúciu v paleogénnych a neogénnych sedimentoch v závislosti od obsahu karbonátov. Koncentrácia yttria v riečnych sedimentoch v uvedených znosových oblastiach kolíše v úzkom rozmedzí okolo jeho priemernej hodnoty zo všetkých vzoriek atlasu.

Yttrium (Y)

(atomic weight 88.9059; atomic number 39)

Yttrium is a lithophile metallic element. It is found in nature in the oxidation state +3. Its geochemical properties are similar to those of lanthanides and calcium.

In the final stage of magmatic differentiation, yttrium, like alkali metals, concentrates in pegmatites and hydrothermal formations. In metamorphis processes, yttrium is rather immobile. The Y content of sedimentary rocks is controlled by the presence of heavy minerals like zircon, xenotime and garnet. In some cases, Y in sediments can be bound to organic compounds and typically is present in carbonates.

The most typical yttrium mineral is xenotime.

During weathering, yttrium is fairly immobile. In stream sediments, it is found principally in accessory weathering-resistant minerals such as xenotime, garnet, apatite, monazite and zircon.

The world yttrium production is low. It is obtained as a by-product in monazite and zircon mining. The element is used mainly in the electrical industry.

The man-made distribution of yttrium in the environment is generally regarded as low.

Slovakia's stream sediments average $28 \pm 10 \text{ mg.kg}^{-1}$ Y. Owing to its geochemical properties, yttrium distribution is similar to those of rubidium and cerium. Yttrium distribution in stream sediments, however, resembles that of aluminium as it is present in aluminosilicates.

The distribution of yttrium well correlates with lithology, notably in areas underlain by the crystalline units of the core mountains, Neogene volcanics and metamorphosed rocks.

The most extensive yttrium anomaly ranging from 36 to 57 mg.kg^{-1} is situated in the area of the Spišsko-gemerské rudohorie, Nízke Tatry and Central Slovakian Neovolcanics.

Yttrium concentrations in basins underlain by Mesozoic carbonates oscillate within a narrow range between 16 and 21 mg.kg^{-1} .

Because of similarity between the geochemical properties of yttrium and calcium, the former's distribution in Paleogene and Neogene sediments depends on the percentage of carbonates.

The yttrium concentration in stream sediments in the above-mentioned source areas varies within a narrow interval around the average value of all samples used in the Atlas.

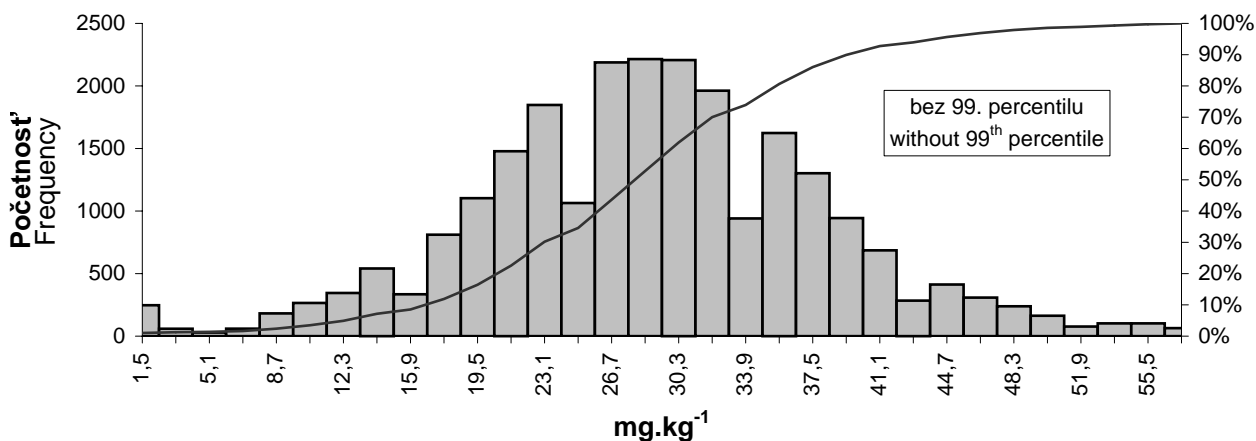
Y

Yttrium
YTTRIUM
 mg.kg^{-1}

Statistické parametre	
Statistics Parametres	
Aritmet. priemer	28,36
Arithmetic mean	
Štandardná odchýlka	10,22
Standard Deviation	
Geometr. priemer	26,06
Geometr. Mean	
Median	28,00
Medián	
Minimum	1,5
Minimum	
Maximum	175,00
Maximum	
25. percentil	22,00
25. percentil	
75. percentil	34,00
75. percentil	
99. percentil	57,00
99. percentil	
Hladina významnosti (95 %)	0,13
Confidence Level (95 %)	

Detekčný limit 3,00
Detection limit

Počet vzoriek pod
detekčným limitom 247
Number of samples below
detection limit



Triedy	Početnosť	Kumulatívne %	Triedy	Početnosť	Kumulatívne %
Classes	Frequency	Cumulative %	Classes	Frequency	Cumulative %
1,5	247	1,02	30,3	2207	61,92
3,3	59	1,26	32,1	1962	70,03
5,1	29	1,38	33,9	941	73,92
6,9	60	1,63	35,7	1624	80,63
8,7	182	2,38	37,5	1302	86,02
10,5	265	3,48	39,3	944	89,92
12,3	345	4,91	41,1	686	92,76
14,1	541	7,14	42,9	284	93,93
15,9	335	8,53	44,7	413	95,64
17,7	811	11,88	46,5	308	96,91
19,5	1103	16,44	48,3	239	97,90
21,3	1478	22,55	50,1	163	98,57
23,1	1848	30,19	51,9	77	98,89
24,9	1064	34,59	53,7	102	99,31
26,7	2188	43,64	55,5	102	99,73
28,5	2215	52,79	>55,5	64	100,00

Y

Yttrium

Yttrium

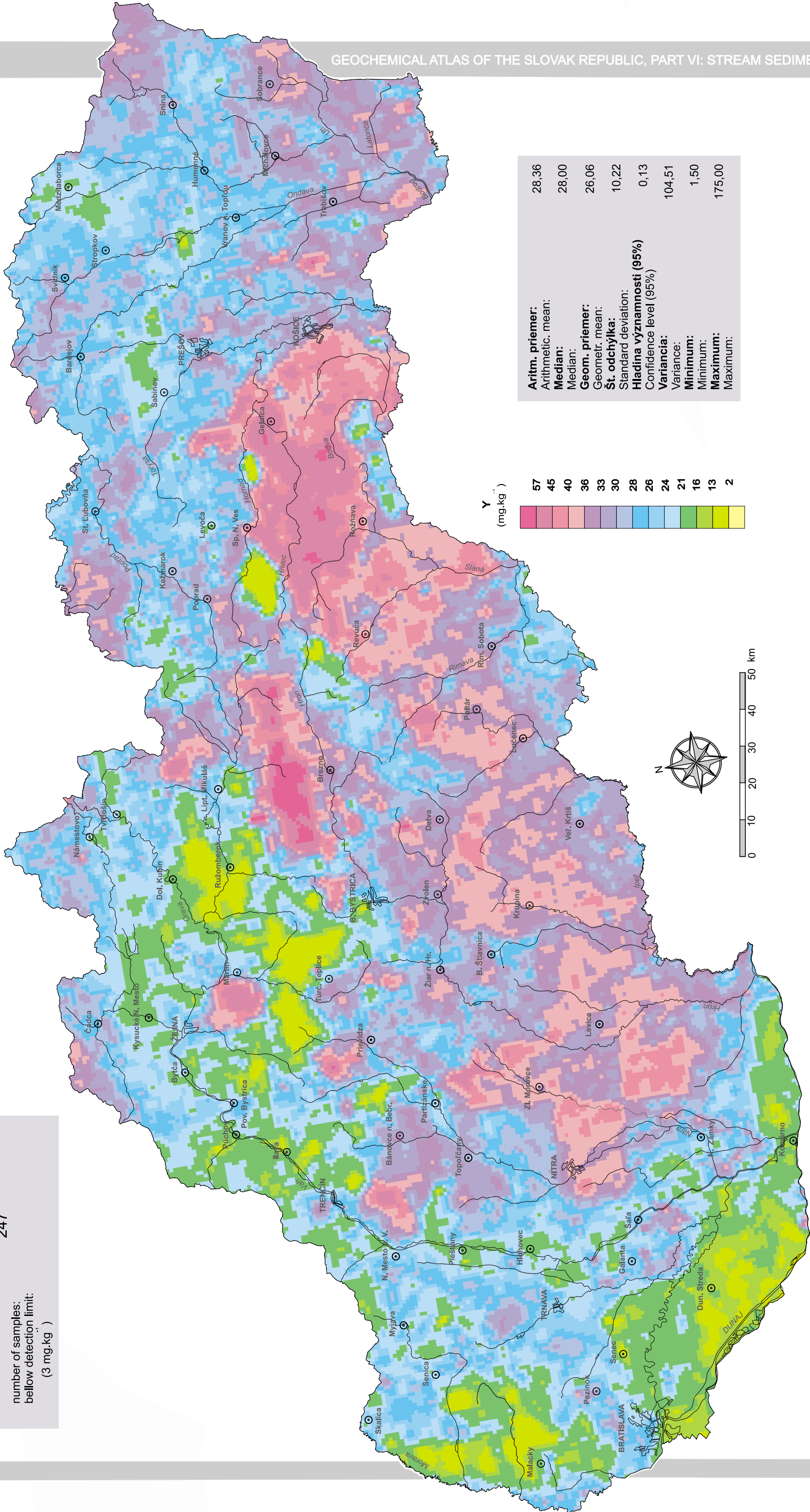
počet vzoriek:
number of samples:

24 432

počet vzoriek:
pod detekčným limitom:
(3 mg.kg⁻¹)

247

number of samples:
below detection limit:
(3 mg.kg⁻¹)



Zinok (Zn)

(atómová hmotnosť 65,38; atómové číslo 30)

Zinok je kovový prvok, ktorý sa v prírodných podmienkach vyskytuje v oxidačnom stupni +2. Počas procesov magmatickej diferenciácie geochemické vlastnosti zinku kontroluje kryštalizácia Fe-Mg minerálov a sulfidov. Zinok sa ďalej akumuluje v hydrotermálnych roztokoch bohatých na prchavé látky a migruje do vrchných častí zemskej kôry, kde môže tvoriť sulfidické ložiská.

Pri procesoch metamorfózy je mobilizácia zinku limitovaná nízkostupňovou alteráciou vulkanických hornín.

Distribúciu zinku v sedimentárnych horninách primárne kontroluje prítomnosť detritických Mg-Fe silikátov, magnezitu a ílových minerálov. Významná je aj prítomnosť oxidov železa.

Hlavnými minerálmi zinku sú sfalerit a wurtzit, zinkit, galenit, smitsonit a hemimorfit.

V priebehu procesov zvetrávania je hlavným zdrojom mobilných foriem zinku zvetrávanie sulfidických minerálov. Tento proces prebieha veľmi intenzívne v oxidačných podmienkach. Zinok sa však pomerne rýchlo z roztoku odstraňuje najmä adsorpciou na sekundárnych hydratovaných oxidoch Fe a Mn, ílových mineráloch a organickej hmote.

Zinok patrí medzi základné kovy so širokým použitím v rozličných odvetviach priemyslu. Do životného prostredia sa rozptyľuje v pomerne veľkom množstve prostredníctvom odpadu (farebné pigmenty, galvanizovne, výroba batérií a pod.) a odpadových vôd.

Priemerný obsah zinku v riečnych sedimentoch Slovenska je $116 \pm 237 \text{ mg.kg}^{-1}$. Je to hodnota, ktorá je oveľa vyššia ako v kontinentálnej časti zemskej kôry.

Distribúcia zinku je podobná ako v prípade olova. Z hľadiska porovnania jeho obsahu v zdrojových horninách možno konštatovať, že jeho priemerný obsah je oveľa nižší. V jednotlivých horninových typoch sa jeho priemerná koncentrácia pohybuje v intervale 14-77 mg.kg^{-1} . Ďalším, ale lokálnym zdrojom zinku v riečnych sedimentoch sú početné výskyty a ložiská, kde je buď hlavným, alebo vedľajším prvkom. Z tvaru a lokalizácie nadpriemerných anomálií Zn možno usúdiť, že nie sú podmienené geogénnymi zdrojmi, ale skôr geogénno-antropogénnymi, resp. antropogénnymi zdrojmi. To sa v niektorých oblastiach dokázalo aj interpretáciou jeho distribúcie v povodňových sedimentoch.

Anomálie zinku s hodnotami 125-700 mg.kg^{-1} a viac sú dominantne viazané na povodia riek Váh, Hron, Ipel a pod., kde možno predpokladať výrazný antropogénny podiel Zn na jeho celkovom obsahu.

Podobne aj lokálne anomálie bez vzťahu ku geologickej stavbe územia sú rozptýlené a viazané prevažne na mestské a priemyselné aglomerácie.

Súvislý pruh podpriemerného obsahu Zn, ktorý by mohol zodpovedať jeho koncentrácii v znosových oblastiach, možno identifikovať v sedimentoch východoslovenskej časti vonkajšieho flyšového pásma a v mezozoických karbonátoch.

Zinc (Zn)

(atomic weight 65.38; atomic number 30)

Zinc is a metallic element which occurs in nature in the oxidation state +2.

During magmatic differentiation, the geochemical properties of zinc are controlled by the crystallization of Fe-Mg minerals and sulphides. Zinc is further reconcentrated in hydrothermal solutions rich in volatiles and migrates into the upper layers of the earth's crust where it may form sulphide deposits.

During metamorphic processes, zinc mobilization is limited by low-grade alteration of volcanic rocks.

Zinc distribution in sedimentary rocks is primarily controlled by the presence of detrital Mg-Fe silicates, magnesite and clay minerals. The presence of iron oxides plays an important role, too.

The main zinc minerals are sphalerite, wurzite, zincite, smithsonite and hemimorphite.

During weathering, the main source of the mobile forms of zinc are sulphides which are very susceptible to weathering under oxidizing conditions. However, zinc is quickly removed from solution, largely by adsorption on secondary hydrous oxides of Fe and Mn, clay minerals and organic matter.

Zinc is a base metal widely used in various industries. It is dispersed into the environment in fairly large quantities in solid wastes (dyes, galvanizing, battery production, etc.) and waste waters.

The average content of zinc in Slovakia's stream sediments amounts to $116 \pm 237 \text{ mg.kg}^{-1}$, much more than is the average zinc abundance in the continental crust.

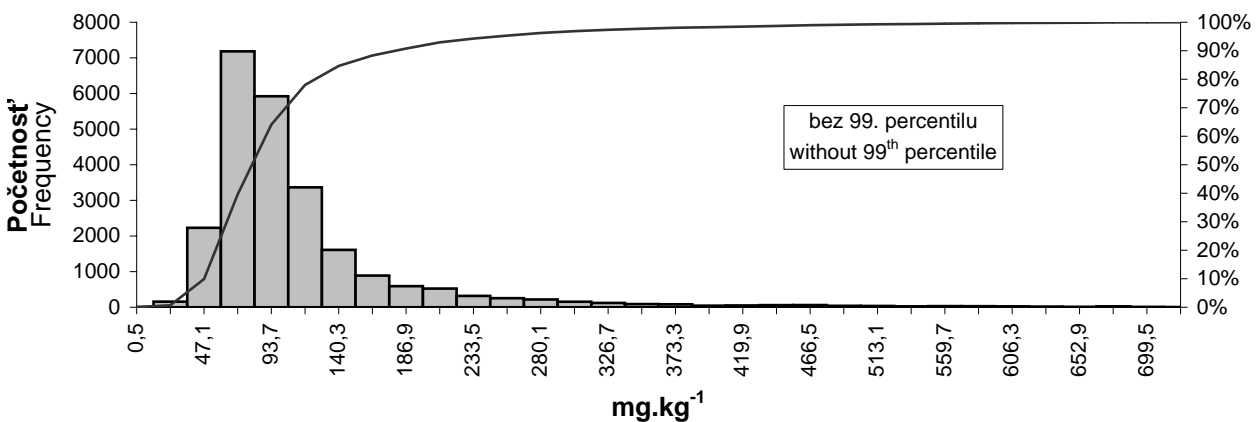
Zinc distribution is similar to that of lead. The average content of zinc in source rocks is much lower than that of stream sediments. Respective rock types contain between 14 and 77 mg.kg^{-1} Zn. Another source of zinc in stream sediments, although of local extent, are numerous deposits and occurrences where zinc is either a major or minor element. The shapes and locations of above-average Zn anomalies suggest their geogenic-man-made or purely man-made origin rather than geogenic one. This has been demonstrated in some areas by interpreting zinc distribution in flood-plain sediments.

Zinc anomalies ranging between 125 and 700 mg.kg^{-1} and more are mostly associated with the Váh, Hron, Ipel and other basins where Zn concentrations have been supposedly increased by human activity.

Similarly, local anomalies unrelated to the geological structure of the territory are disseminated and associated largely with major towns and industrial centres.

A continuous zone of below-average Zn values which could correspond to its concentrations in source areas has been identified in the sediments of the Outer Flysch belt in eastern Slovakia and in Mesozoic carbonates.

Zn	
ZINOK ZINC mg.kg^{-1}	
Štatistické parametre Statistics Parametres	
Aritmet. priemer Arithmetic mean	115,79
Štandardná odchýlka Standard Deviation	236,47
Geometr. priemer Geometr. Mean	87,25
Median Medián	79,00
Minimum Minimum	0,5
Maximum Maximum	21974,00
25. percentil	60,00
75. percentil	111,00
99. percentil	700,00
Hladina významnosti (95 %) Confidence Level (95 %)	2,96
Detekčný limit Detection limit	1,00
Počet vzoriek pod detekčným limitom Number of samples below detection limit	7



Triedy Classes	Početnosť Frequency	Kumulatívne % Cumulative %	Triedy Classes	Početnosť Frequency	Kumulatívne % Cumulative %
0,5	7	0,03	373,3	83	98,07
23,8	158	0,68	396,6	44	98,25
47,1	2231	9,91	419,9	50	98,46
70,4	7183	39,60	443,2	60	98,71
93,7	5923	64,09	466,5	61	98,96
117,0	3365	78,00	489,8	41	99,13
140,3	1610	84,66	513,1	36	99,28
163,6	889	88,33	536,4	23	99,38
186,9	591	90,78	559,7	32	99,51
210,2	525	92,95	583,0	30	99,63
233,5	319	94,27	606,3	24	99,73
256,8	254	95,32	629,6	16	99,80
280,1	219	96,22	652,9	11	99,84
303,4	155	96,86	676,2	25	99,95
326,7	120	97,36	699,5	9	99,98
350,0	90	97,73	>699,5	4	100,00

Zn

Zinok

Zinc

počet vzoriek:
number of samples:

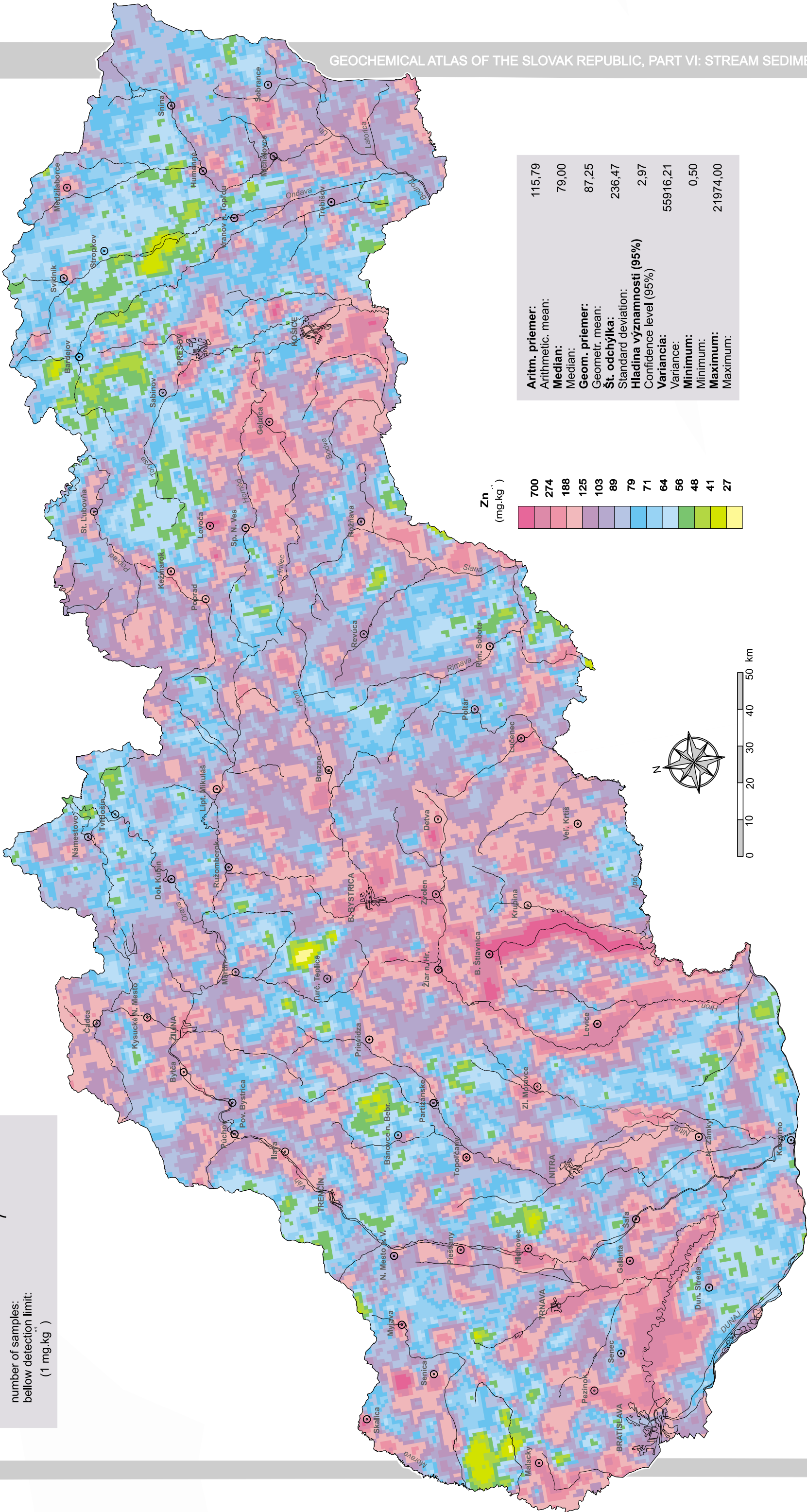
24 432

počet vzoriek:
pod detekčným limitom:
(1 mg.kg)

7

number of samples:
below detection limit:
(1 mg.kg)

Zn



Zirkónium (Zr)

(atómová hmotnosť 91,22; atómové číslo 40)

Zirkónium je kovový litofilný prvok, ktorý sa v prírodných podmienkach vyskytuje v oxidačnom stupni +3, a najmä +4.

V procesoch diferenciácie magmy sa zirkónium akumuluje v gabrách pri skoršom štádiu a v granitoch pri neskoršom štádiu kryštalizácie. V podobe minerálu zirkónu predstavuje v asociácii s Hf, Y, Ca, Ce a s Ti, Nb, Th a U prvé produkty separácie magmatickej taveniny.

Počas intenzívnej metamorfózy prakticky v celom jej rozsahu sa zirkónium limitovane remobilizuje.

Výskyt zirkónia v sedimentárnych horninách je prevažne závislý od prítomnosti detritických ťažkých minerálov ako zirkónu a titanitu. Stopové množstvá autigénneho zirkónu sa môžu vyskytovať v ílových mineráloch.

Hlavnými minerálmi zirkónia sú zirkón a baddeleit.

Počas procesov zvetrávania predstavuje zirkónium imobilný prvok, ktorý prechádza len veľmi pomaly do roztoku. V riečnych sedimentoch sa nachádza prakticky iba v podobe ťažkých minerálov. Z roztoku sa veľmi rýchlo odstraňuje sorpciou na ílové minerály v podobe $\text{Zr}(\text{OH})_4$.

Ťaží sa ako minerálna fáza zirkón, menej ako zirkónium. Používa sa pri výrobe špeciálnych zliatin, ako abrazívny prostriedok, v kozmetike a pod.

Antropogénnou cestou sa do životného prostredia dostáva iba v minimálnom množstve. Priemerný obsah zirkónia v riečnych sedimentoch Slovenska je $408 \pm 190 \text{ mg.kg}^{-1}$ (medián je 392 mg.kg^{-1}). Táto hodnota je vyššia ako pre kontinentálnu časť zemskej kôry a je zrejme spôsobená tým, že Zr má malé migračné schopnosti, v dôsledku čoho sa akumuluje v jemnej frakcii riečnych sedimentov.

Distribúcia zirkónia v riečnych sedimentoch do istej miery koreluje so zastúpením prevládajúceho horninového typu v znosovej oblasti. Tento vzťah možno pozorovať najmä v kryštalíniku jadrových pohorí, metamorfitech paleozoika, neovulkanitoch a mezozoických karbonátoch. Pre koncentráciu Zr ($529\text{--}992 \text{ mg.kg}^{-1}$) sú charakteristické prvé tri horninové prostredia. Anomálie zirkónia v rovnakom intervale sú viac-menej situované aj v znosových oblastiach sedimentov neogénu, a hlavne paleogénu na východnom Slovensku. Je pravdepodobné, že tento vysoký obsah Zr sa tu nachádza aj vďaka prevahe ílových minerálov najmä v prostredí ílovcov vonkajšieho flyšového pásma.

Územia s podpriemerným obsahom zirkónu v riečnych sedimentoch sú budované najmä mezozoickými karbonátovými horninami. Najnižšia koncentrácia Zr, do 200 mg.kg^{-1} , je charakteristická pre pomerne veľké územie Podunajskej nížiny a jej sz. výbežkov, kde sa prakticky ani v jej okolí nevyskytujú zdrojové horniny.

Zirconium (Zr)

(atomic weight 91.22; atomic number 40)

Zirconium is a metallic lithophile element which occurs in nature in the oxidation state +3, but mainly +4.

In the processes of magmatic differentiation, zirconium is enriched in gabbros in the early stage and in granites in the late stage of crystallization. In the form of the mineral zircon associated with Hf, Y, Ca, Ce as well as Ti, Nb, Th and U it represents the first products of magmatic-melt separation.

During high-grade metamorphism, virtually throughout its range, zirconium is remobilized to a limited extent.

Zirconium occurrences in sedimentary rocks depend principally on the presence of detrital heavy minerals such as zircon and titanite. Traces of authigenic zircon may occur in clay minerals.

Major zirconium minerals comprise zircon and baddeleyite.

During weathering, zirconium is an immobile element which passes into solution only very slowly. In stream sediments it is found virtually only in heavy minerals. It is extremely readily removed from solution by adsorption on clay minerals in the form of $\text{Zr}(\text{OH})_4$.

It is mined mainly as the mineral zircon, to a lesser extent as zirconium. The element is used in the production of special alloys, as an abrasive, in the cosmetics industry, etc.

Only minimum amounts of man-made Zr are released into the environment.

The average zirconium content of stream sediments in Slovakia is $408 \pm 190 \text{ mg.kg}^{-1}$ (median 392 mg.kg^{-1} Zr). These values exceed the average zirconium abundance in the continental earth's crust presumably due to zirconium's limited mobility and its accumulation in the fine fraction of stream sediments.

Zirconium distribution in stream sediments partly reflects prevailing rock types in the source area. This relationship is obvious mainly in the crystalline units of the core mountains, metamorphosed Paleozoic rocks, Neogene volcanics and Mesozoic carbonates. Levels between 529 and 992 mg.kg^{-1} Zr are typical of the first three rock environments. Zirconium anomalies of equal intensity are more or less found also in source areas of Neogene, but mainly Paleogene sediments in eastern Slovakia. Among the possible sources of these anomalies is the predominance of clay minerals, mainly in claystones of the Outer Flysch belt.

Areas with below-average zirconium contents in stream sediments are dominated by Mesozoic carbonates. The lowest Zr concentrations, largely below 200 mg.kg^{-1} , characterize a fairly large area in the Danube Lowland and its northwestern extensions which along with adjacent areas are virtually devoid of Zr source rocks.

Zr

ZIRKÓN
ZIRCONIUM
mg.kg⁻¹

Štatistické parametre

Statistics Parametres

Aritmet. priemer 407,91

Arithmetic mean

Štandardná odchýlka 189,86

Standard Deviation

Geometr. priemer 364,8

Geometr. Mean

Median 392,00

Medián

Minimum 1,5

Minimum

Maximum 4518,00

Maximum

25. percentil 292,00

25. percentile

75. percentil 498,00

75. percentile

99. percentil 992,69

99. percentile

Hladina významnosti (95 %) 2,38

Confidence Level (95 %)

Detekčný limit 3,00

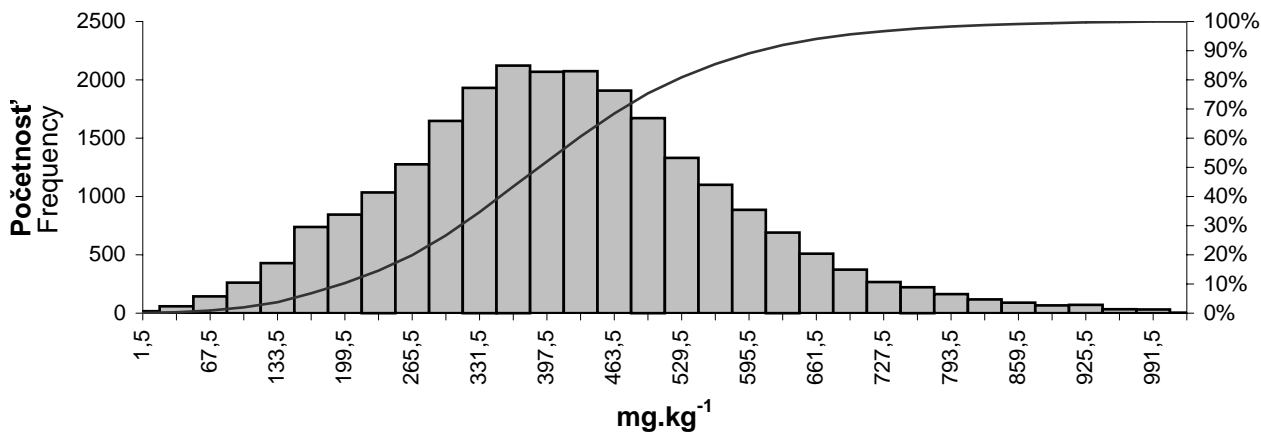
Detection limit

Počet vzoriek pod 17

detekčným limitom

Number of samples below

detection limit



Triedy	Početnosť	Kumulatívne %	Triedy	Početnosť	Kumulatívne %
Classes	Frequency	Cumulative %	Classes	Frequency	Cumulative %
1,5	17	0.07	529,5	1331	80.87
34,5	59	0.31	562,5	1100	85.42
67,5	144	0.91	595,5	886	89.08
100,5	262	1.99	628,5	691	91.94
133,5	429	3.77	661,5	510	94.05
166,5	739	6.82	694,5	373	95.59
199,5	845	10.31	727,5	267	96.69
232,5	1035	14.59	760,5	222	97.61
265,5	1276	19.87	793,5	163	98.28
298,5	1648	26.68	826,5	118	98.77
331,5	1931	34.67	859,5	90	99.14
364,5	2122	43.44	892,5	67	99.42
397,5	2069	51.99	925,5	71	99.71
430,5	2074	60.57	958,5	34	99.85
463,5	1908	68.45	991,5	32	99.99
496,5	1672	75.37	>991,5	3	100.00

Zr

Zirkón

Zirconium

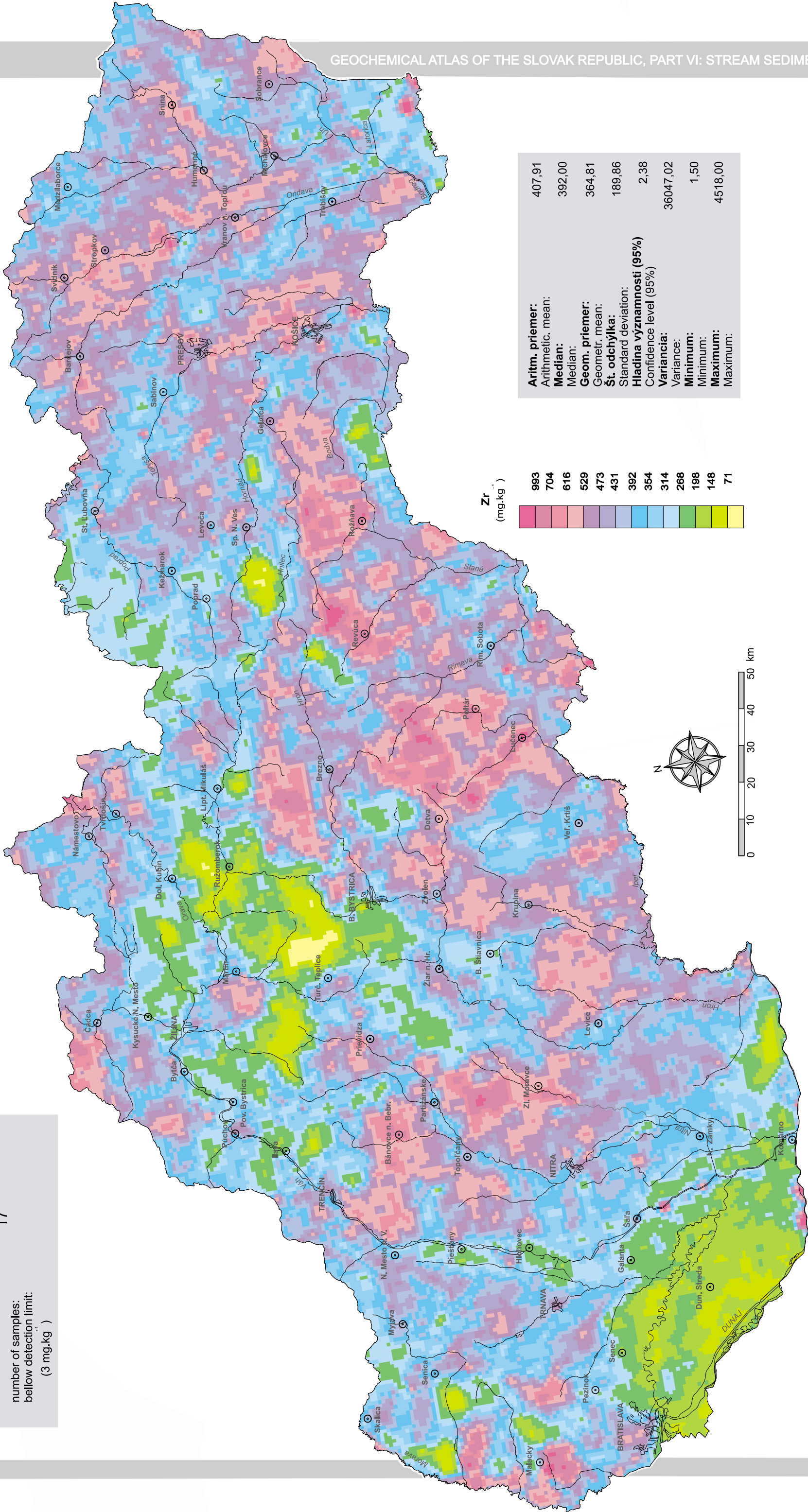
počet vzoriek:
number of samples:

24 432

počet vzoriek:
pod detekčným limitom:
(3 mg.kg)

17

number of samples:
below detection limit:
(3 mg.kg)



POĎAKOVANIE

Na Slovensku, podobne ako všade inde na svete, záujem o životné prostredie výrazne narástol v posledných 10-20 rokoch. Vďaka tejto skutočnosti, no taktiež vďaka pochopeniu a podpore Ministerstva životného prostredia Slovenskej republiky prostredníctvom Sekcie geológie a ochrany prírodných zdrojov bolo možné realizovať jednotlivé projekty edície Geochemického atlasu Slovenskej republiky. Časť VI – Riečne sedimenty predstavuje posledný diel voľnej edície Geochemických atlasov Slovenskej republiky. Na tomto mieste si dovoľujeme poďakovať všetkým, ktorí sa zaslúžili o realizáciu tohto diela. Ďakujeme za pochopenie a podporu pracovníkom Odboru geologických faktorov životného prostredia Geologickej sekcie MŽP SR, najmä L. Andorovi a M. Čurlíkovej. Vďaka a uznanie si zaslúži K. Vrana, ktorý bol iniciátorom a v rokoch 1991-1995 aj koordinátorom projektov Geochemických atlasov Slovenska. Terénne práce a odber vzoriek riadil spočiatku V. Potančok, neskôr S. Pramuka. Okrem Geologickej služby SR a do roku 1995 jej zakladajúcich organizácií (GP Spišská Nová Ves a GÚDŠ Bratislava) sa na nich podieľalo viacero organizácií, najmä pracovníci a študenti Prírodovedeckej fakulty UK. Úprava vzoriek a chemické analýzy sa realizovali najmä v laboratóriu v Spišskej Novej Vsi. Vďaka za zabezpečenie rozsiahleho a vysoko odborne vykonaného množstva laboratórnych prác patrí vedúcej laboratória H. Mjartanovej a desiatkam chemikov analytikov. Menovite si dovoľujeme uviesť L. Finduru, P. Lučivjanskeho, J. Novákovú, L. Pencákovú, H. Stašovou a H. Šoltýsovú.

Za pomoc a spoluprácu pri kontrole a úprave bázy údajov, no taktiež za pomoc pri matematicko-štatistickom spracovaní údajov, tvorbe máp, obrázkov a grafov si dovoľujeme poďakovať Z. Repčokovej, V. Cvečkovej, I. Slaninkovi a J. Kordíkovi. Za externú kontrolu a audit laboratórnych prác patrí poďakovanie Z. Hladkému, J. Lesnému, D. Kanianskému, K. Lopašovskému, D. Kordíkovi a M. Klinčekovej. Dovôľujeme si poďakovať aj recenzentovi T. Pačesovi za konštruktívnu kritiku.

Na záver chceme ešte raz vysloviť poďakovanie všetkým kolegom a spolupracovníkom uvedeným menovite a taktiež všetkým, ktorých mená neuvádzame, ale ktorí prispeli k vzniku a kompletizácii tejto práce.

ACKNOWLEDGEMENTS

In Slovakia, like elsewhere throughout the globe, interest in the environmental issues has increased considerably over the past 10 to 20 years. The growing environmental conscience as well as support from the Slovak Environment Ministry's Section of Geology and Protection of Natural Resources have allowed us to carry out respective projects of the Geochemical Atlas of the Slovak Republic. Part VI - Stream sediments is the last part of the loose edition of the Geochemical atlases of the Slovak Republic. I wish to thank all those involved in the compilation of this Atlas. We are grateful to the personnel of the Department of Geological Environmental Factor at the Environmental's Geologic Section, notably to L. Andor and M. Čurlíková, for their understanding and backing. We also thank K. Vrana who initiated and coordinated the Geochemical atlases projects in 1991 - 1995. Field works and sample collecting were initially directed by V. Potančok and later by S. Pramuka. Aside from the Slovak Geological Survey, and before 1995 its founding organisations (Geological Exploration at Spišská Nová Ves and Dionýz Štúr Institute of Geology in Bratislava), a number of organisations were engaged in the works, notably the staff and students of the Comenius University's Faculty of Natural Sciences. Sample preparation and chemical analyses were carried out largely in laboratories at Spišská Nová Ves. Our thanks for performing the vast number of high-precision analyses go to head of the laboratory H. Mjartanová and tens of chemists - analysts, particularly L. Findura, P. Lučivjansky, J. Nováková, L. Pencáková, H. Stašová and H. Šoltýsová.

We also wish to thank Z. Repčoková, V. Cvečková, I. Slaninka and J. Kordík for their assistance and cooperation in checking and modifying our databases, mathematic-statistical data processing, as well as compilation of maps, figures and graphs. We are grateful to Z. Hladký, J. Lesný, D. Kaniansky, K. Lopašovský, D. Kordík and M. Klinčeková for an external check and audit of laboratory results. We are obliged to T. Pačes for reviewing and constructively criticising a draft of the Atlas.

Finally we wish to thank once again all colleagues and co-workers, including those who are not mentioned by name, who were involved in preparing and completing the Atlas.

ANOTÁCIA

Dušan Bodiš a Stanislav Rapant, 1999

Geochemický atlas Slovenskej republiky, časť VI: Riečne sedimenty. Geologická služba Slovenskej republiky, Mlynská dolina 1, 817 04 Bratislava, Slovenská republika 145 strán, 48 obrázkov, 38 tabuliek

Kľúčové slová: environmentálna geológia, geochemické mapovanie, riečne sedimenty, geochemický atlas, Slovenská republika

V rokoch 1991-1999 realizovala Geologická služba Slovenskej republiky rozsiahle geochemické mapovanie jemnej frakcie riečnych sedimentov z celého územia Slovenskej republiky. Odbralo sa približne 25 000 vzoriek (roky 1991-1995) pri štatistickej hustote 1 vzorka na 2 km². Vzorky sa sušili pri 40 °C a sitovali na frakciu pod 0,125 mm. Analyzoval sa celkový obsah nasledujúcich 35 prvkov: As, B, Ba, Be, Bi, Ce, Cd, Co, Cr, Cu, Ga, Hg, Li, Mo, Ni, P, Rb, Sb, Se, Sn, Sr, V, W, Y, Zn, Zr, Pb, Ti, Mn, Al, Ca, Fe, K, Mg, Na.

Výsledky geochemického mapovania sú podané formou monoprvkových a bodových máp v mierke 1 : 1 000 000, vyjadrujúcich distribúciu jednotlivých prvkov. Daná je charakteristika priemerného obsahu sledovaných prvkov v riečnych sedimentoch pre hlavné typy geologického prostredia znosových oblastí. Pre každý prvok sú uvedené jeho základné geochemické vlastnosti s dôrazom na jeho správanie v geologickom procese a je opísaná jeho distribúcia na Slovensku. Uvádzame aj medicínsko-geochemické zhodnotenie sledovaných prvkov s dôrazom na toxické ťažké kovy. Zaoberáme sa podielom geogénneho a antropogénneho vstupu toxických prvkov do riečnych sedimentov a v rámci regionálneho geochemického hodnotenia je vyjadrené aj mapovou formou ohodnotenie stupňa kontaminácie riečnych sedimentov Slovenska toxickými kovmi.

Riečne sedimenty sú prostredím, v ktorom prebieha podstatná časť samočistiacich procesov v prírodných vodách. Pravdepodobne sa v nich dočasne zachytávajú a viažu prvky a chemické látky, a to tak geogénneho, ako aj antropogénneho pôvodu. Tým je podmienený ich environmentálny význam ako najdôležitejšieho dlhodobého indikátora stupňa znečistenia abiotickej zložky životného prostredia, ktorý len v obmedzenej miere odráža náhodné a krátkodobé vplyvy. Prezentované výsledky geochemického mapovania riečnych sedimentov Slovenskej republiky podávajú charakteristiku súčasného stavu znečistenia abiotickej zložky životného prostredia územia a sú jedným zo základných predpokladov hodnotenia vplyvu prírodného prostredia na biotu a život človeka.

ANOTATION

Dušan Bodiš and Stanislav Rapant, 1999

Geochemical Atlas of the Slovak Republic, part VI: Stream sediments. Slovak Geological Survey, Mlynská dolina 1, 817 04 Bratislava, Slovak Republic 145 pages, 48 figures, 38 tables

key words: environmental geology, geochemical mapping, stream sediments, geochemical Atlas, Slovak Republic

Between 1991 and 1999, the Slovak Geological Survey carried out an extensive geochemical mapping of stream-sediment fine fraction throughout Slovak territory. Approximately 25,000 samples were collected (in 1991 - 1995) giving a statistical density of 1 sample per 2 km². The samples were dried at 40°C and sieved to the minus 0.125 mm fraction. They were analysed for the total contents of the following 35 elements: As, B, Ba, Be, Bi, Ce, Cd, Co, Cr, Cu, Ga, Hg, Li, Mo, Ni, P, Rb, Sb, Se, Sn, Sr, V, W, Y, Zn, Zr, Pb, Ti, Mn, Al, Ca, Fe, K, Mg and Na.

The results of the geochemical mapping are presented in the form of single-element and point maps at a scale of 1 : 1,000,000 expressing the distribution of the respective elements. The average contents of the analysed elements in stream sediments in the main types of geological source areas are characterized. Each element's distribution in Slovakia and its basic geochemical properties are described highlighting its behaviour in geological processes. The analysed elements are also assessed from a medicinal-geochemical point of view with special attention paid to toxic heavy metals. The Atlas also deals with the proportions of toxic elements of geogenic and man-made origin entering stream sediments, the degree of stream sediment contamination with toxic metals being expressed in maps.

Stream sediments are an environment in which the majority of the self-purification processes of natural waters takes place. They scavenge, probably temporarily, elements and chemical substances of both geogenic and man-made origin. Hence their environmental role as the most important long-term indicator of the contamination of the abiotic (nonliving) part of the environment little influenced by erratic and ephemeral effects. The presented results of the geochemical mapping of Slovakia's stream sediments characterise the current state of the contamination of the abiotic part of the environment and are one of the basic preconditions to assessing the effect of the environment on human life and biota.

Geochemický atlas Slovenskej republiky
Geochemical Atlas of the Slovak Republic

D. BODIŠ - S. RAPANT

Vydalo / Issued by
©Ministerstvo životného prostredia Slovenskej republiky
Ministry of the Environment of the Slovak Republic

Vypracoval / Elaborated by
Geologická služba Slovenskej republiky
Geological Survey of Slovak Republic

Preklad / Translation **L. Böhmer**

Náklad / Edition 400

DTP a tlač / DTP and print by
TYPOCON s. r. o., Bratislava 1999

ISBN 80–88833–18–3

ISBN 80 – 88833 – 18 – 3

GEOCHEMICKÝ ATLAS SLOVENSKEJ REPUBLIKY - RIEČNE SEDIMENTY



MINISTERSTVO ŽIVOTNÉHO PROSTREDIA SLOVENSKEJ REPUBLIKY

MINISTRY OF THE ENVIRONMENT OF THE SLOVAK REPUBLIC

GEOCHEMICKÝ ATLAS SLOVENSKEJ REPUBLIKY
GEOCHEMICAL ATLAS OF THE SLOVAK REPUBLICRIEČNE SEDIMENTY
STREAM SEDIMENTS

D. BODIŠ - S. RAPANT

IV b										